

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2003年2月13日 (13.02.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/011762 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>:  
B01J 21/06, 32/00, 23/88

C01G 23/04, 25/02,

特願 2001-333800

2001年10月31日 (31.10.2001) JP

(21)国際出願番号:

PCT/JP02/00200

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒230-8601 神奈川県 横浜市鶴見区 鶴見中央二丁目 12番 1号 Kanagawa (JP).

(22)国際出願日:

2002年1月15日 (15.01.2002)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 井上慎一 (INOUE,Shinichi) [JP/JP]; 〒236-0005 神奈川県 横浜市金沢区 並木2-6-9-304 Kanagawa (JP). 工藤英彦 (KUDO,Hidehiko) [JP/JP]; 〒223-0056 神奈川県 横浜市港北区 新吉田町2892 エスペランサ綱島206 Kanagawa (JP). 武藤昭博 (MUTOU,Akihiro)

(30)優先権データ:

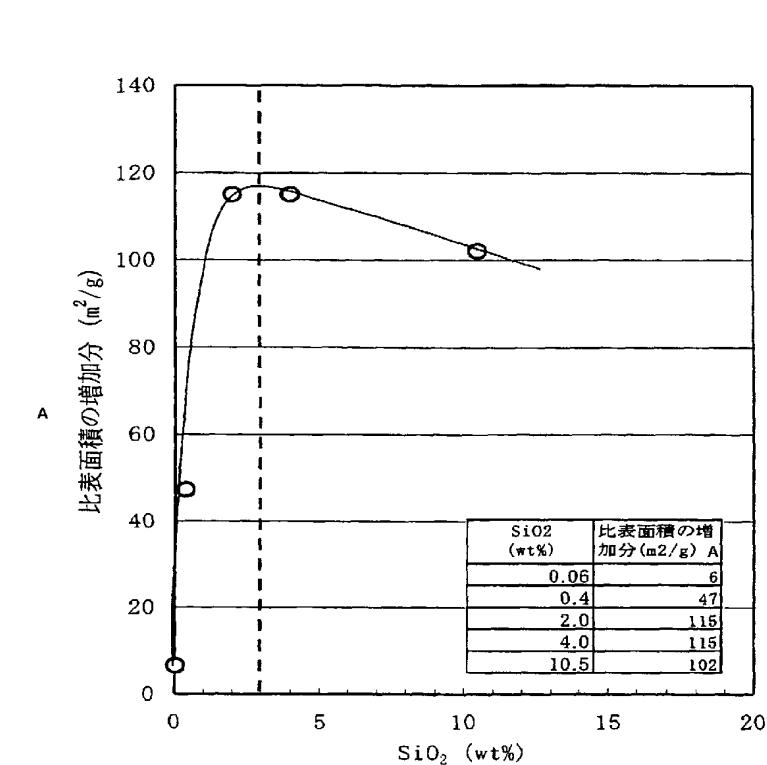
特願2001-227076 2001年7月27日 (27.07.2001) JP  
特願2001-333799

2001年10月31日 (31.10.2001) JP

[続葉有]

(54)Title: POROUS 4 GROUP METAL OXIDE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54)発明の名称: 多孔質4族金属酸化物及びその製造方法



(57) Abstract: A porous 4 Group metal oxide, characterized in that it is prepared by adding a particle growth retardant to a hydrosol, a hydrogel, or dried products of a 4 Group metal moist oxide represented by the general formula:  $MO_{(2-x)}(OH)_{2x}$ , wherein M represents a 4 Group metal and X is a number greater than 0.1, followed by drying and firing, and has a surface area of 80 m<sup>2</sup>/g or more, and a pore volume of 0.2 ml/g or more and a pore sharpness degree of 50 % or more; and a method for preparing the metal oxide. The porous 4 Group metal oxide is useful as a catalyst or a catalyst carrier which is excellent in thermal stability and has a catalyst metal dispersed to a high degree. In an embodiment, the porous 4 Group metal oxide is prepared by a method which further comprises conducting a pH swing operation and has a controlled and sharp distribution of pore diameters, in addition to a high specific surface area, excellent thermal stability and high dispersion of a catalyst metal, which leads to the excellent reaction selectivity of the resultant catalyst.

WO 03/011762 A1

[続葉有]



[JP/JP]; 〒249-0005 神奈川県逗子市桜山2-1-32  
サクラハウス A-2 F Kanagawa (JP). 小野 健雄  
(ONO,Tateo) [JP/JP]; 〒212-0052 神奈川県川崎市幸  
区古市場1-38 Kanagawa (JP). 真壁 利治 (MAK-  
ABE,Toshiji) [JP/JP]; 〒243-0025 神奈川県厚木市上  
落合524の1-304号 Kanagawa (JP). 高塚 透  
(TAKATSUKA,Toru) [JP/JP]; 〒215-0013 神奈川県川  
崎市麻生区王禅寺西4-5-19 Kanagawa (JP). 野村  
久志 (NOMURA,Hisashi) [JP/JP]; 〒247-0002 神奈川  
県横浜市栄区小山台2-12-25 Kanagawa (JP).

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE,Katsuo et al.); 〒  
105-0003 東京都港区西新橋2丁目11番5号セン  
トラル新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, SG, US.

(57) 要約:

この発明は、一般式  $M O_{(2-x)} (OH)_{2x}$  (但し、M  
は4族金属を示し、xは $x > 0$ . 1の数を示す) で表さ  
れる4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又は  
これらの乾燥物に粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥  
し、焼成することにより得られる4族金属酸化物であっ  
て、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の表面積、 $0.2 \text{ ml/g}$  以上の細孔容  
積、50%以上の細孔シャープネス度を有し、熱安定性に  
優れ、かつ、触媒金属が高分散した触媒又は触媒担体と  
して有用な多孔質4族金属酸化物及びその製造方法であ  
る。また、更にpHスイング操作を適用することにより  
得られる4族金属酸化物であって、高比表面積で熱安定  
性に優れ、かつ、触媒金属が高分散していることに加え  
て、制御されたシャープな細孔径分布を有して優れた反  
応選択性を有する触媒又は触媒担体として有用な多孔質  
4族金属酸化物及びその製造方法である。

## 明細書

## 多孔質4族金属酸化物及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、触媒担体、触媒、乾燥剤、吸着剤、充填剤等の用途に有用な多孔質4族金属酸化物及びその製造方法並びにその用途に係るもので、特に、高比表面積でかつ熱安定性にも優れた多孔質4族金属酸化物とその製造方法及び用途に関する。

また、本発明は、高比表面積で熱安定性に優れ、細孔の大きさが精密に制御され、かつ、その細孔分布がシャープであって、触媒担体あるいは触媒として有用な高純度の多孔質酸化チタンからなる多孔質4族金属酸化物及びその製造方法に関する。

更に、本発明は、高比表面積で熱安定性に優れ、制御された細孔径を有すると共に、機械的強度においても優れており、触媒担体あるいは触媒として有用な多孔質酸化チタンからなる多孔質4族金属酸化物及びその製造方法に関する。

そして、本発明は、このような多孔質4族金属酸化物、特に多孔質酸化チタンからなる石油留分、石炭液化油等の炭化水素油の水素化触媒とその製造方法及び用途に関し、詳しくは、高比表面積を有する酸化チタン（二酸化チタン、チタニアともいう）を触媒担体として用い、こ

の酸化チタンに触媒成分(主触媒成分及び助触媒成分、これら両者を含めて単に「触媒成分」という)を高濃度でかつ均一に高分散せしめた水素化触媒とその製造方法及び用途、並びに、この水素化触媒を用いて硫黄成分及び窒素成分を含む炭化水素油中から硫黄成分に対する窒素成分の除去選択性を高めて、これら硫黄成分及び窒素成分と共に高い除去率で除去できると同時に、水素の消費量を著しく低減させることができる炭化水素油の水素化触媒とその製造方法及び用途に関する。

### 背景技術

多孔質4族金属酸化物の製造方法については、例えば多孔質酸化チタンを例にして大別して説明すると、四塩化チタンを酸素で燃焼して製造する方法(気相法)と、硫酸チタンあるいは硫酸チタニルの加水分解、四塩化チタン又は硫酸チタンのアルカリ中和、チタンアルコキシドの加水分解等の方法により酸化チタンの前駆物質である含水酸化チタンを製造し、この含水酸化チタンを乾燥、焼成して酸化チタンを製造する方法(液相法)等が知られている。

上記の液相法による酸化チタンの代表的な製造方法としては、例えば、①硫酸チタニルの加水分解による方法として、硫酸チタニルを170℃以上に加熱し、その飽和蒸気圧以上の圧力下で加水分解して含水酸化チタンを製造し、次いで400～900℃の温度で焼成し、球状

のアナターゼ型酸化チタンを製造する方法（特開平05-163,022号公報）、②硫酸チタニルの中和による方法として、硫酸チタニルの針状結晶粒子をアルカリ水溶液と接触させ、得られた針状含水酸化チタンを乾燥、焼成し針状酸化チタンを製造する方法（特開平05-139,747号公報）、及び、③チタンアルコキシドを加水分解するゾル・ゲル法として、チタンテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥し、細孔容積が0.1～0.5ml/g、平均細孔径が3～30nmのメソポーラス酸化チタン多孔体を製造する方法（特開2001-031,422号公報）等がある。

しかしながら、これら従来の方法で製造される多孔質酸化チタンは、一般的に熱安定性が極めて悪く、高温あるいは長時間の焼成により比表面積が急激に低下し、高比表面積を維持することができないという問題がある。これは、製造時の高温焼成の過程で、含水酸化チタンの水酸基が脱離して脱水縮合を起こしたり、あるいは、生成した酸化チタンがいわゆるシンタリングを起こしてその結晶粒子が大きく成長するためであり、例えば、図1の比表面積と焼成温度の関係に示されているように、焼成温度が高くなるにつれて、シンタリングや脱水縮合により無定形からアナタース、ルチル等への結晶化や結晶転移が起こり、その比表面積が急激に低下し、高比表面積を維持することが困難になるからである。

このため、酸化チタン担体あるいは酸化チタン触媒は、

炭化水素の水素化処理用触媒として単位比表面積当たりの水素化処理活性が非常に優れているにも拘わらず、熱安定性が悪いために高温において高比表面積が維持できず、触媒として充分な性能を発現し得ないことから、アルミナやシリカ系の触媒担体あるいは触媒のようにには工業的に利用されることがなかった。

アルキレーション用触媒として用いる場合においては、超強酸としての酸性質を発現させるために高温処理する必要があるが、熱安定性が悪く低比表面積になるため、その酸の絶対量が少なくなり触媒としての必要な性能を確保することができなかつた。

また、排煙脱硝用触媒として用いる場合においても、単位比表面積当たりの脱硝活性が非常に優れているにも拘わらず、熱安定性の問題から通常  $40 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の低比表面積でしか使用できず、多量の触媒を使用する必要があるほか、この熱安定性の問題のために適用できる温度範囲も狭いという問題があつた。

更に、酸化チタンはその摩耗強度が高いにもかかわらず、フィシャー・トロプシュ(FT)反応用触媒として用いる場合は、低比表面積のものしか得られないために触媒としては性能的に満足できるものが得られないというのが現状であった。

そこで、このような問題を解決するために、従来においても幾つかの試みが提案されている。例えば、酸化チタンにシリカ、アルミナ、燐等の第二成分を加えることにより、高い比表面積を有し、熱安定性に優れた多孔質酸

化チタンを製造する試みであり、以下のようなものが挙げられる。

特開平 07-275,701 号公報には、酸性溶液中にケイ素化合物及びチタン化合物を溶解し、更に塩基性物質を添加して共沈、熟成してシリカー酸化チタンを製造することが提案されている。この方法においては、シリカに対する酸化チタンの割合を 1 ~ 50 wt% の範囲(実施例では酸化チタンの割合が 13 wt% である)とし、500 °C で 3 時間焼成して得られたシリカー酸化チタン触媒はその比表面積が 558 m<sup>2</sup>/g と極めて高い。

特開平 08-257,399 号公報には、(1-x) TiO<sub>2</sub> · xSiO<sub>2</sub> (x = 0 ~ 0.5) のモル比のチタンアルコキシド及びシリコンアルコキシドの加水分解ゾルをゲル化した後、350 ~ 1200 °C で焼成して酸化チタン系触媒を製造することが提案されている。この酸化チタン系触媒においては、酸化チタンに対するシリカの添加割合が少なく、実施例によれば、酸化チタン対シリカのモル比 (TiO<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub>) は 0.95 : 0.05 であって 500 °C で 2 時間焼成して得られた酸化チタン触媒の比表面積は 160 m<sup>2</sup>/g の値を示している。

特開 2,000-254,493 号公報においては、チタンアルコキシドとケイ素アルコキシドの混合物をアルコール溶媒中で反応させ、反応生成物を焼成し、触媒担体用のシリカ修飾酸化チタンを製造する方法が提案されている。この触媒担体用のシリカ修飾酸化チタンは、Ti/Si 原子比が 5 ~ 50 であって、800 °C 以上の高温雰囲気で焼成

した場合にも BET 表面積が 9.0 m<sup>2</sup>/g 以上である。実施例によれば、Ti/Si 原子比が 1.0 の場合、600 °C で焼成したシリカ修飾酸化チタンが比表面積 18.5 m<sup>2</sup>/g の値を示している。

特開平 2,000-220,038 号公報には、①チタンアルコキシドを溶媒に溶解させ、水分を添加して加水分解反応及び重合反応を行ない重合体を生成させ、②該重合体を有機溶媒に溶解させて紡糸液を作り、③該紡糸液を紡糸して前駆体繊維を得、④前駆体繊維を焼成前及び／又は焼成時に水蒸気処理し触媒成分含有酸化チタン繊維を製造することが提案されている。この方法では、工程①あるいは工程②において、好ましくはシリカ含有量が約 5～30 wt% となるようにケイ素化合物を添加しており、また、実施例によれば、シリカ 1.2 wt% 及び V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.9 wt% を含み、空気中で 500 °C、1 時間焼成して得られた触媒酸化チタン繊維が比表面積 17.3 m<sup>2</sup>/g の値を有している。

特開平 5-184,921 号公報によれば、アルミナに対して酸化チタンのモル比が 2.0 以下で、かつ前記酸化チタンに対してハイドロオキシカルボン酸のモル比が 0.2～2.0 となるように、チタンのハイドロオキシカルボン酸塩及び／又はチタンの酸化物、水酸化物のゾルとハイドロオキシカルボン酸を、アルミニウムの酸化物及び／又は水酸化物に添加して混練し、焼成することを特徴とするアルミナ・酸化チタン複合触媒担体の製造方法がある。実施例によれば、600 °C で 2 時間焼成し、TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比が 1.5 3 でハイドロオキシカルボン酸／

TiO<sub>2</sub> 比が 1 . 0 となる担体の比表面積は 2 0 0 m<sup>2</sup>/g の値を示している。

特開平 08-057,322 号公報においては、チタニウム塩を加水分解して得られた酸化チタン水和物ケーキに所定量の燐酸を添加し、捏和して可塑化し、所定の処方に従つて成形、焼成することにより、燐を酸化物換算で 1 ~ 5 wt% 含有する酸化チタン担体の調整方法が提案されている。この方法は、実施例においては、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 5 wt% 含み、500 °C で 2 時間焼成して得られた酸化チタン担体が比表面積 108 m<sup>2</sup>/g の値を示している。

特開平 07-232,075 号公報には、チタンの酸化物又は水和酸化物と燐の化合物とを酸化チタンに対する燐の混合量が 0 . 1 ~ 6 wt% となるように混合し、得られた混合物を 450 ~ 800 °C で焼成して焼成体とし、この焼成体にバナジウムを担持させて窒素酸化物除去用触媒を製造する方法が提案されており、実施例によれば、550 °C で 2 時間焼成して調製され、酸化チタンに対する燐の割合が 2 . 5 wt% であるバナジウム担持前の酸化チタン焼成体が比表面積 125 m<sup>2</sup>/g の値を示している。

しかしながら、このように酸化チタンにシリカ、アルミナ、燐等の第二成分を添加する技術によっては、熱安定性を改良し、高温の熱処理によっても高い比表面積を維持し得る多孔質酸化チタンを製造することはできても、多孔質酸化チタンの細孔及び細孔分布をシャープに制御することはできず、反応に最適な触媒細孔径が少ないために、反応の選択性や活性及び触媒寿命の点で十分な性

能が得られないという別の問題があった。

ここで、各種の化学反応に用いられる触媒担体や触媒においては、単に高比表面積で熱安定性に優れているというだけでなく、細孔径や細孔分布等の細孔構造が精密に制御されていることが重要である。これは、一般的に、化学反応に関与する反応分子が触媒の活性点に容易に拡散して接触し、また、反応終了後には容易に脱離することが重要であるからであり、そのためには、細孔径の範囲が対象とする反応物質に適した細孔径に制御されていることが必要であるからである。すなわち、反応物質の拡散抵抗がなく、かつ反応に有効でない小さなあるいは大きすぎる無駄な細孔を持たないことが重要である。このため、反応の目的に合わせて細孔径が制御された触媒であることが理想的である。例えば、反応に有効な触媒細孔径は、軽油の水素化脱硫を目的とした場合には 6 ~ 10 nm であり、重質油の水素化脱硫を目的とした場合には 8 ~ 15 nm であり、水素化脱メタルを目的とした場合には 15 ~ 30 nm であり、水素化脱アスファルテンを目的とした場合には 20 ~ 40 nm の範囲にある。

このような観点から、従来においても、細孔径及び細孔分布等の細孔構造が制御された多孔質酸化チタンを製造する試みが行われており、例えば、以下のようなものが挙げられる。

すなわち、細孔径分布をシャープにし細孔径の範囲を制御するための方法として、特公昭 60-50,721 号公報においては、種子となるヒドロゾルを得る工程と、このヒ

ドロゾルの pH 値をヒドロゾル溶解領域とヒドロゾル沈殿領域との間で交互に変動させ (pH スイング操作)、これによって結晶を成長させて疎凝集体を形成したヒドロゾルを得る工程と、この疎凝集体を形成したヒドロゾルを乾燥し、焼成して金属酸化物を得る工程とを有する多孔質無機酸化物の製造方法が提案されている。しかしながら、この方法のみでは、例えば、酸化チタンについて制御されたシャープな細孔径分布を有することはできるが、触媒の焼成や反応系での反応熱等による熱履歴に対しても、比表面積が低下せず活性低下を起こさないような酸化チタン触媒を製造することは困難であった。

また、特開平 06-340,421 号公報では、加水分解性チタン化合物、例えば四塩化チタンにアンモニア水を添加して水和酸化チタンを生成し、これに多塩基性カルボン酸を添加しキレート化せしめ、更にアルカリで pH を弱酸性から中性領域にして有機酸化チタン化合物を析出させ、得られた有機酸化チタン化合物を無機酸により解膠し、更に仮焼して多孔性酸化チタンを製造することが提案されており、その実施例には、300°C で 24 時間仮焼して得られた多孔質酸化チタンが全細孔容積 0.348 ml/g、BET 比表面積 112 m<sup>2</sup>/g、細孔が細孔半径 20 ~ 500 Å の範囲にあり、主に 120 Å をメインピークとして半径 32 ~ 120 Å の範囲にあり、市販の多孔性酸化チタンに比べ高表面積で細孔分布がブロードでは無いと記載されている。しかしながら、この方法においては、高表面積を維持するために仮焼温度を 300°C と低

く制限しており、また、主な細孔が細孔半径で 3 2 ~ 1 2 0 Å の広い範囲にブロードに存在している。

また、特開平 11-322,338 号公報では、チタンアルコキシドを水混和性有機溶媒に溶解した溶液に、弱酸と弱塩基、弱酸と強塩基及び弱塩基と強酸の中和により得られる塩より選ばれる 1 種又は 2 種以上と、水と、希土類元素に属する金属を含む塩より選ばれる 1 種又は 2 種以上とを添加してチタンー金属複合化合物を調製し、次いで酸処理して複合化金属を除去することにより、また、この際に必要により加水分解抑制剤を共存させることにより、微細構造が良好に制御された多孔質酸化チタンを製造することが提案されており、その実施例には、6 0 0 ℃で 2 時間焼成して得られた多孔質酸化チタンが比表面積 9 0 m<sup>2</sup>/g 以上ではあるが、細孔分布が 1 0 0 ~ 6 0 0 Å の範囲においてブロードであると記載されている。

更に、多孔質酸化チタンを触媒として用いる場合、その触媒としての特性を強く発現させるためには、酸化チタンとして高純度である必要がある。

戸河里ら (Togari, O., Ono, T., Nakamura, M., Sekiyu Gakkaishi, 22, (6), 336 (1979)) によれば、触媒担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> 及び SiO<sub>2</sub> · TiO<sub>2</sub> の複合化合物において、それぞれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び SiO<sub>2</sub> の含有量が増加すると触媒担体の酸強度が大きくなることが示されており、また、特開平 08-57,322 号公報にも述べられているように、酸化チタン中に燐の含有量が増えると強い酸点を発現する。従つて、石油留分の水素化脱硫反応においては、触媒上の強

い酸点により、コークが生成し触媒の活性劣化が起こり易くなるため、本発明者らの検討によれば、酸化チタンに特有な単位比表面積当たりの高い脱硫活性を維持し、更にコークの生成を抑制するためには、触媒担体として利用する酸化チタンの純度は酸化物 ( $TiO_2$ ) 基準で 9.7 wt%以上、好ましくは 9.8 wt%以上であるのがよい。

ところで、石油や石炭由来の炭化水素油中に含まれる硫黄成分や窒素成分は、この炭化水素油を燃料として燃焼させた際に硫黄酸化物や窒素酸化物となり、大気中に排出されて大気汚染の原因になるほか、炭化水素油の分解反応や転化反応の際には触媒毒になり、これらの反応の反応効率を低下させる原因になる。更に、輸送用燃料油中の硫黄分はガソリン車やディーゼル車の排ガス後処理触媒の触媒毒でもある。

そこで、従来においても、炭化水素油の硫黄成分や窒素成分を除去するための水素化精製が行われており、この水素化精製に用いる水素化触媒についても、例えばアルミナ、ゼオライト－アルミナ、アルミナ－酸化チタン、リン－シリカ－アルミナ等の担体にモリブデン (Mo)、タンゲステン (W)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 等の水素化触媒活性を有する金属を担持させた多くの触媒が提案されている（例えば、特開平 6-106,061 号、特開平 9-155,197 号、特開平 9-164,334 号、特開 2000-79,343 号、特開 2000-93,804 号、特開 2000-117,111 号、特開 2000-135,437 号、特開 2001-62,304 号の各公報等）。

一般に、炭化水素油中の硫黄成分の除去（脱硫）を主

目的とする場合にはモリブデンとコバルトとを担持した触媒が主として用いられ、また、脱硫に加えて窒素成分の除去（脱窒素）をも目的とする場合にはモリブデン又はタンクスチンとニッケルとを担持した触媒が主として用いられている。これは、ニッケルが芳香族化合物に対する水素化能力が高いためであるとされている。

ここで、炭化水素油中の窒素成分のはほとんどは芳香族化合物として存在し、この含窒素芳香族化合物を水素化精製により除去する際には、芳香環の水素化が起こり、引き続いてC—N結合の開裂が起こり、窒素はアンモニアとして脱離する反応経路を辿って脱窒素反応が進行する。このため、脱窒素反応は芳香族に対する高い水素化能が要求される。その結果、ニッケルを含む水素化触媒で炭化水素油の水素化精製を行うと水素消費量が多くなるという問題がある。

平成12年11月の環境庁・中央環境審議会の第四次答申「今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について」によれば、ディーゼル自動車の燃料である軽油の硫黄成分を、平成16年度までに、現行の500 ppmから50 ppmにまで低減させることが適当であり、更に、将来的にはそれ以上の低硫黄化が望まれるとされている。また、軽油等の炭化水素油中の窒素成分についても、製品の着色等による品質低下の原因になるほか、水素化精製時には水素化触媒の触媒被毒・劣化の原因物質になることから、可及的に除去することが望ましい。

しかしながら、上述した従来の水素化触媒を用いた水

素化精製によつては、脱硫性能や脱窒素性能が必ずしも充分であるとは言えず、軽油中の硫黄成分を 50 ppm あるいはそれ以下にまで低減するためには、水素化精製の処理条件を厳しくする必要がある。例えば、通油量を約 1 / 3 に下げる、又は、触媒量を約 3 倍程度に増量する必要がある。すなわち、通油量を下げるケースでは製油所の生産計画を大幅に見直す必要があり、触媒量を増やすケースでは反応器を 2 塔ほど増設する必要がある。あるいは、反応温度を 20 °C 以上あげる必要があり、この場合は触媒寿命を大きく犠牲にすることになる等、多大な経済的負担を強いられるという問題がある。また、窒素成分についても、硫黄成分と同程度の除去率で水素化精製することは困難であり、この窒素成分を高い除去率で水素化精製しようとすると水素消費量が過大になり、余剰水素が少ない製油所では新たに水素製造装置の増強が必要となる等の問題があった。

以上のように高活性な脱硫触媒を製造することができない理由として、アルミナを主体とする担体上に、例えば主触媒成分のモリブデンと助触媒成分のコバルトを担持させた水素化触媒においては、そのモリブデンの担持量が酸化物基準で通常 25 重量% 以下であり、それ以上担持させようとすると、担体上でモリブデンの凝集体が生成して高分散されず有効に触媒性能を発揮しなくなり、しかも、細孔の閉塞や表面積、細孔容積が減少する等の悪影響をも生じるために所要の活性が得られなくなるためである。

## 発明の開示

本発明者らは、熱安定性に優れ、高い比表面積を有し、しかも、触媒金属が高分散された多孔質4族金属酸化物について鋭意検討した結果、一般式 $M O_{(2-x)}(OH)_{2x}$ （但し、Mは4族金属を示し、xは $x > 0.1$ の数を示す）で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成することにより得られる4族金属酸化物であって、 $80 m^2/g$ 以上の比表面積、 $0.2 ml/g$ 以上の細孔容積、50%以上の細孔シャープネス度を有し、熱安定性に優れ、かつ、触媒金属が高分散した多孔質4族金属酸化物を得ることができ、しかも、pHスイング操作を適用することにより、制御されたシャープな細孔径分布を有して優れた反応選択性を有する触媒又は触媒担体として有用な多孔質4族金属酸化物をも得ることができることを見出し、本発明を完成した。

また、本発明者らは、一般式 $M O_{(2-x)}(OH)_{2x}$ （但し、Mは4族金属を示し、xは $x > 0.1$ の数を示す）で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤として微量のケイ素(Si)、磷(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物の1種又は2種以上を添加したのち、乾燥し、焼

成することにより、500℃、3時間の高温条件で焼成してもなお80m<sup>2</sup>/g以上という高比表面積で熱安定性に優れ、細孔径が制御されているだけでなく、酸化チタンの純度が97wt%以上という高純度の多孔質酸化チタンを製造できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、細孔径が精密に制御された含水酸化チタン粒子の熱的に離脱し易い水酸基が熱的に離脱し難い上記元素の多価イオンによりイオン交換され、更に、立体的な作用によりイオン交換された上記元素の多価イオンは、近傍の水酸基の脱離による縮重合をも防止する効果を発現し、これによって乾燥や焼成の熱処理時に含水酸化チタン粒子の水酸基が脱離してその粒子が成長するのを効果的に抑制し、また、防止することができるを見出し、本発明を完成した。

更に、本発明者らは、細孔分布がシャープであると共に所定の範囲で小細孔を含んで細孔分布が非対称となるように制御された含水酸化チタンを合成、この含水酸化チタンを乾燥し、焼成することにより、任意の細孔径に制御され、かつ反応分子量分布に沿った細孔分布形状を有し、均一粒子径に制御された多孔質酸化チタンより更に高比表面積を有し、しかも、機械的強度にも優れた多孔質酸化チタンが得られることを見出し、本発明を完成了。

そして、本発明者らは、このような多孔質4族金属酸化物、特に多孔質酸化チタンを調製する過程で、一般式M O<sub>(2-x)</sub> (O H)<sub>2x</sub>（但し、Mは4族金属を示し、x

は  $x > 0$  . 1 の数を示す) 若しくは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x+y}H_2O$  (但し、 $x$  は  $0 . 1 \leq x < 2 . 0$  であり、 $y$  は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である)、あるいは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x+y}H_2O$  (但し、 $x$  は  $0 . 2 \leq x < 1 . 0$  であり、 $y$  は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である) で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤として水素化触媒活性を有する元素を有するイオンを与える化合物を 2 種以上、好ましくは主触媒成分及び助触媒成分となる元素を有するイオンを与える化合物の少なくとも 2 種以上を添加し、乾燥し、焼成することにより、単に脱硫性能に優れているだけでなく脱窒素性能にも優れており、また、水素消費量が過大になることがなく、工業的に有利に炭化水素油の低硫黄化及び低窒素化を達成できる炭化水素油の水素化触媒として有用であることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、熱安定性に優れ比表面積が大きく、触媒金属が高分散されている多孔質 4 族金属酸化物及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、熱安定性に優れ比表面積が大きく、かつ触媒金属の高分散に加え、制御されたシャープな細孔径分布を持ち優れた反応選択性を有する触媒又は触媒担体として有用な多孔質 4 族金属酸化物及びその製造方法を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、高比表面積で熱安定性に優れ、細孔の大きさが精密に制御され、かつ、その細孔

分布がシャープな高純度多孔質酸化チタン及びその製造方法を提供することにある。この細孔の大きさを精密に制御することは、酸化チタン粒子の粒子径を均一に、かつ精密に制御することも意味する。

更にまた、本発明の他の目的は、任意の細孔径に制御され、かつ反応分子量分布に沿った細孔分布形状を有し、均一粒子径に制御された多孔質酸化チタンよりさらに高比表面積を有し、しかも、機械的強度にも優れた多孔質酸化チタンを提供することにある。

そして、本発明の目的は、優れた脱硫性能及び脱窒素性能を有し、かつ、水素消費量の少ない炭化水素油の水素化触媒及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、単に脱硫活性に優れているだけでなく脱窒素活性にも優れており、また、水素化精製の際に水素消費量が過大になることがなく、工業的に有利に炭化水素油の低硫黄化及び低窒素化を達成できる炭化水素油の水素化触媒及び製造方法を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、このように脱硫活性及び脱窒素活性が共に優れており、しかも、水素化精製の際に水素消費量が過大になることもない炭化水素油の水素化触媒を用い、硫黄成分と窒素成分とを共に含む炭化水素油からこれら硫黄成分と窒素成分を高い除去率で除去することができる水素化精製方法を提供することにある。

すなわち、本発明は、一般式  $M O_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (ただし、Mは4族金属を示し、xは $x > 0$ . 1の数を示す)

で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成して得られる4族金属酸化物であって、 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、 $0.2 \text{ ml/g}$ 以上の細孔容積、 $50\%$ 以上の細孔シャープネス度を持つ多孔質4族金属酸化物である。ここで、上記一般式  $\text{MO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$  で表される4族金属含水酸化物において、好適には、4族金属Mがチタン(Ti)であって4族金属含水酸化物が含水酸化チタンの場合であり、更に、組成式  $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x+y}\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $x$ は $0.1 \leq x < 2.0$ であり、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 4.0$ である) で表される含水酸化チタン、あるいは、組成式  $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x+y}\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $x$ は $0.2 \leq x < 1.0$ であり、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 4.0$ である) で表される含水酸化チタンの場合である。

また、本発明は、原料の4族金属化合物とpH調整剤とを水系溶媒中で反応させて得られた一般式  $\text{MO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$  (但し、Mは4族金属を示し、 $x$ は $x > 0.1$ の数を示す) で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成する多孔質4族金属酸化物の製造方法である。ここで、上記一般式  $\text{MO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$  で表される4族金属含水酸化物において、好適には、4族金属Mがチタン(Ti)であって4族金属含水酸化物が含水酸化チタンの場合であり、また、組成式  $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x+y}\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $x$ は $0.1 \leq x < 2.0$ 。

0 であり、y は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である) あるいは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x+y}H_2O$  (但し、x は  $0 . 2 \leq x < 1 . 0$  であり、y は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である) で表される含水酸化チタンの場合である。

更に、本発明は、粒子成長抑制剤として水素化触媒活性を有する元素を有するイオンを与える化合物を用いて得られた多孔質4族金属酸化物からなる炭化水素油の水素化触媒である。ここで、特に好適には、4族金属Mがチタン(Ti)である炭化水素油の水素化触媒である。

更にまた、本発明は、このような水素化触媒と炭化水素油とを、水素の存在下、反応温度  $280 \sim 400^{\circ}\text{C}$  、反応圧力  $2 \sim 15 \text{ MPa}$  、LHSV  $0 . 3 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$  及び水素／油比  $50 \sim 500 \text{ Nl/l}$  の水素化処理条件で接触させ、炭化水素油中の硫黄成分と窒素成分とを除去する炭化水素油の水素化精製方法である。

そして、本発明は、その態様により、典型的には次のような発明として与えられる。

先ず、第一には、本発明は、一般式  $M O_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (但し、Mは4族金属を示し、xは  $x > 0 . 1$  の数を示す) で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成することにより得られる4族金属酸化物であって、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積、 $0 . 2 \text{ ml/g}$  以上の細孔容積、50%以上の細孔シャープネス度を有し、熱安定性に優れ、かつ、触媒金属が高分散した触媒又は触媒担体として有用な多孔質4族金属酸化物及びその製

造方法である。また、更に pH スイング操作を適用することにより得られる 4 族金属酸化物であって、高比表面積で熱安定性に優れ、かつ、触媒金属が高分散していることに加えて、制御されたシャープな細孔径分布を有して優れた反応選択性を有する触媒又は触媒担体として有用な多孔質 4 族金属酸化物及びその製造方法である。

第二には、本発明は、一般式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (但し、 $x$  は  $x > 0.1$  の数を示す) で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤として微量のケイ素(Si)、磷(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物の 1 種又は 2 種以上を添加したのち、乾燥し、焼成することにより得られる酸化チタンであって、500℃、3 時間の高温条件で焼成してもなお  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積、0.2  $\text{ml/g}$  以上の細孔容積、50%以上の細孔シャープネス度を持つ高比表面積で熱安定性に優れ、細孔径が制御されているだけでなく、酸化チタンの純度が 97 wt% 以上という高純度であって、触媒又は触媒担体として有用な多孔質酸化チタン及びその製造方法である。

第三には、本発明は、細孔分布がシャープであると共に所定の範囲で小細孔を含んで細孔分布が非対称となるように制御された含水酸化チタンを合成し、この含水酸化チタンを乾燥し、焼成することにより得られる酸化チタンであって、計算式 {細孔非対称係数  $N = (A - C)$

／（B - A）、但しA：メディアン径の対数値、B：2%細孔容積の細孔径の対数値、C：98%細孔容積の細孔径の対数値}で与えられる細孔非対称係数Nが1.5≤N≤4の範囲内であり、任意の細孔径に制御され、かつ反応分子量分布に沿った細孔分布形状を有し、均一粒子径に制御された多孔質酸化チタンより更に高比表面積を有し、しかも、機械的強度にも優れた多孔質酸化チタン、及び、このような多孔質酸化チタンを製造する方法であって、含水酸化チタン合成時のpHスイング操作を、その非溶解pH領域内において低pH側領域{1<pH≤4}と含水酸化チタンの等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}との間、あるいは、等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}と高pH側領域{8≤pH≤12}との間で行う多孔質酸化チタンの製造方法、又は、含水酸化チタン合成時のpHスイング操作を、含水酸化チタンの非溶解pH領域内であって、低pH側領域{1<pH≤4}と等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}を越えた範囲で行う場合、及び、高pH側領域{8≤pH≤12}と等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}を越えた範囲で行う場合は、等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}で粒子成長に充分な熟成時間をとる多孔質酸化チタンの製造方法である。

第四には、本発明は、一般式 $T_i O_{(2-x)} (OH)_{2x}$ （但し、xは $x > 0.1$ の数を示す）、若しくは、組成式 $T_i O_{(2-x)} (OH)_{2x} \cdot y H_2 O$ （但し、xは $0.1 \leq x < 2.0$ であり、yは $0.3 \leq y \leq 4.0$ である）、あ

るいは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$  (但し、 $x$  は  $0.2 \leq x < 1.0$  であり、 $y$  は  $0.3 \leq y \leq 4.0$  である) で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤として水素化触媒活性を有する元素を含むイオンを与える化合物から選ばれた少なくとも 2 種以上の化合物、好ましくは主触媒成分と助触媒成分とを与える 2 種以上の化合物を添加し、含水酸化チタンの水酸基をこれらの元素のイオンで交換したのち、乾燥し、焼成することにより得られる触媒担持酸化チタンであって、比表面積が  $80 m^2/g$  以上、細孔容積が  $0.2 ml/g$  以上、及び細孔シャープネス度が 50 % 以上であって、優れた脱硫性能及び脱窒素性能を有し、かつ、水素消費量の少ない炭化水素油の水素化触媒及びその製造方法である。更には、このような水素化触媒を用いて行う炭化水素油の水素化精製方法である。

ここで、一般式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x}$ 、あるいは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$  で表された含水酸化チタンは、 $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x}$  で表記された含水酸化チタンに化学的に結合している構造水の部分と、 $yH_2O$  で表記された含水酸化チタンに物理的に共存している自由水の部分とに分けることができる。本発明において、この構造水の量は、含水酸化チタンを  $120^\circ C$ 、3 時間の乾燥条件で乾燥した後の乾燥酸化チタンの重量とこの乾燥酸化チタンを  $500^\circ C$ 、3 時間の条件で焼成した後の酸化チタンの重量との重量変化量として規定さ

れる。また、 $y\text{H}_2\text{O}$ で表記された自由水の量は、未乾燥の含水酸化チタンの重量と乾燥酸化チタンの重量との重量変化量として規定される。

本発明において、一般式  $M O_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (但し、 $M$  は 4 族金属を示し、 $x$  は  $x > 0$ 。1 の数を示す) で表される 4 族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物における「 $x > 0$ 。1」の意味は、4 族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物が持つ OH 基の下限値が 0。1 の値を超えてい るという意味であるが、好ましくは  $0.1 \leq x < 2.0$  の範囲であり、より好ましくは  $0.2 \leq x < 1.0$  の範囲である。この 4 族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物については、その OH 基が熱履歴により外れていく際に、シンタリングや脱水縮合により粒子成長が起こるが、この際に、置換可能な OH 基を他の官能基等と置換することにより、熱安定性が増し、また、高比表面積となる。従って、4 族金属含水酸化物としては、従来から汎用されている加水分解法、中和反応法、ゾル・ゲル法等の方法で製造されたものも用いることができる。

$-x)(O-H)_{2-x} \cdot yH_2O$  (但し、 $x$  は 0 .  $2 \leq x < 1$  . 0 であり、 $y$  は  $0 . 3 \leq y \leq 40$  である) で表される含水酸化チタンである。上記一般式において  $x$  の値が 0 . 1 以下であると含水酸化チタンの結晶が成長しており、高比表面積を得ることが難しくなることや含水酸化チタン表面の触媒成分とイオン交換する水酸基が少なくなり、触媒成分を高濃度で均一に高分散せしめることが困難になるという問題がある。また反対に、 $x$  の値が 2 . 0 以上である場合は含水酸化チタンの結晶ができず、含水酸化チタンのヒドロゾルあるいはヒドロゲルを得ることができない場合や、触媒成分とイオン交換する水酸基が多く触媒成分を担持せしめるという観点からは好ましいことではあるが、含水酸化チタンの結晶粒子が小さく、X 線的に無定形を示し、乾燥し焼成して得られる触媒の細孔構造が不適当になり水素化処理触媒としては性能の低いものになってしまふ場合があり好ましいものではない。また、上記一般式において  $y$  の値が 0 . 3 未満である場合には、含水酸化チタンはほぼ乾燥した状態であり、このような状態では触媒成分を添加しても均一に高分散せしめることが難しく、また、触媒成分を含む溶液を添加して攪拌しても含水酸化チタンの粒子が凝集しており均一に分散せしめることが難しいので、この場合にも均一に高分散せしめることが難しい。その結果、触媒成分を高濃度で酸化チタンに担持させる場合に、均一に高分散させることができず、触媒成分の凝集体や塊ができてしまい、触媒活性は低いものとなってしまう。反対に、 $y$  の値が

40を越える場合には含水酸化チタンの構造水でない自由水が多くなりすぎて含水酸化チタンが成形できないか、あるいは成形してもその形状を保持させることが困難となる。また、触媒成分を含む溶液に加える際にもこの溶液が希釈され、触媒成分の多くがイオン交換されず、無駄になるという問題が生じる。

ここで、4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物を製造するために用いる原料の4族金属化合物としては、具体的には、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)の塩化物、弗化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、磷酸塩、ホウ酸塩、蔴酸塩、フッ酸塩、珪酸塩、ヨウ素酸塩等の4族金属塩や、チタン酸、ジルコニウム酸、ハフニウム酸等の4族金属オキソ酸塩等及び4族金属のアルコキシド類である。これらの4族金属化合物のうち、チタン(Ti)の場合に特に好ましいものとしては、例えば、四塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、三塩化チタン、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブロキシド、オルトチタン酸、メタチタン酸、四臭化チタン、四弗化チタン、三弗化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム等を挙げることができる。また、ジルコニウム(Zr)の場合に特に好ましいものとしては、例えば、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジ

ルコニウムアセチルアセナート、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウム *t*-ブトキシド等を挙げることができる。又はハフニウム(Hf)の場合に特に好ましいものとしては、例えば、塩化ハフニウム、硫酸ハフニウム、オキシ塩化ハフニウム等を挙げができる。そして、これら原料の4族金属化合物については、その1種のみを単独で使用できるほか、2種以上の混合物として使用することもできる。

また、上記4族金属含水酸化物の合成に用いるpH調整剤としては、当該4族金属の塩化物、弗化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、磷酸塩、ホウ酸塩、蔴酸塩、フッ酸塩、珪酸塩、ヨウ素酸塩等の4族金属塩を始めとして、以下に説明する粒子成長抑制剤として添加される化合物(塩類)や各種の酸やアルカリを挙げができる。

ここで、含水酸化チタンの合成に用いるpH調整剤の好適な具体例を示すと、チタンの塩類としては、例えば、四塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、三塩化チタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四弗化チタン、三弗化チタン等を挙げることができ、また、粒子成長抑制剤として添加される化合物(塩類)としては、例えば、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、塩化第1鉄、塩化第2鉄、硝酸第1鉄、硝酸第2鉄、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、塩化イットリウム等

を例示することができ、更に、酸としては、例えば、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、塩酸 ( $\text{HCl}$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )、蟻酸 ( $\text{HCOOH}$ )、酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 等を挙げることができ、更にまた、アルカリとしては、例えば、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )、水酸化カリウム ( $\text{KOH}$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ )、炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) 等のアルカリを挙げができる。これらの pH 調整剤についても、その 1 種のみを単独で使用できるほか、2 種以上の混合物として使用することもできる。

更に、4 族金属含水酸化物を合成する際に用いる水系溶媒としては、特に制限されるものではないが、水の他、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、アセトン、ジオキサン等の水溶性有機溶剤の水溶液等を用いることができる。

そして、上記 4 族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物は、上述した原料の 4 族金属化合物と pH 調整剤とを水系溶媒中で反応させることにより合成することができる。例えば、4 族金属含水酸化物として含水酸化チタンを合成する場合、上記 pH 調整剤の酸又はアルカリを用いて上述した原料のチタン化合物を水系溶媒中で加水分解するか、あるいは、アルカリ中和することにより調製することができる。

そして、この原料のチタン化合物の加水分解反応やアルカリ中和反応において、水系溶媒中におけるチタンの濃度は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 換算で通常 0.1 ~ 1.5 wt%、

好ましくは 0.5 ~ 1.0 wt%、より好ましくは 0.5 ~ 6 wt% であるのがよく、反応温度は常温から 300 °C、好ましくは常温から 180 °C、より好ましくは常温から 100 °C であり、また、反応圧力が常圧 (0 MPa) から 9.0 MPa、好ましくは 0 ~ 3.0 MPa、より好ましくは 0 ~ 0.9 MPa、更に好ましくは 0 ~ 0.5 MPa であり、更に、pH 値については酸化チタンの使用目的に合わせて細孔構造を制御するために適宜選定することがよい。

ここで、本発明において、細孔径及び細孔分布等の細孔構造が制御された多孔質 4 族金属酸化物を得るために、上記 4 族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物を合成するに際し、その原料の 4 族金属化合物と pH 調整剤とを用い、水系溶媒中において互いに異なる pH 値の間で交互に複数回以上の pH スイッチング操作を行う。

特に、細孔の大きさが精密に制御され、かつ、その細孔分布がシャープな多孔質 4 族金属酸化物を得るために、上記 pH スイッチング操作を 4 族金属含水酸化物の沈殿 pH 領域と溶解 pH 領域との間で行うのがよい。例えば、含水酸化チタンのヒドロゾル又はヒドロゲルを合成する際には、酸化チタンの電気化学ポテンシャル図 (M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press, London (1966), p. 218) に示される含水酸化チタンの沈殿 pH 領域と溶解 pH 領域との間を交互に複数回以上、通常 2 ~ 20 回スイッチングせしめるのがよく、この際の沈殿領域 pH の値、

溶解領域 pH の値、及びスイングの回数を調整することにより、合成される含水酸化チタン粒子の細孔径及び細孔分布等の細孔構造をより高度に制御することができる。例えば、pH 1 と pH 7との間を 2 回スイングさせた時には細孔分布において細孔径のピークが 8.2 nm であって、また、pH 1 と pH 7との間を 4 回スイングさせた時には細孔分布において細孔径のピークが 16.1 nm である等、細孔構造が厳密に制御された多孔質酸化チタンを製造することができる。

また、4族金属 M がチタン(Ti)である多孔質酸化チタンについて、機械的強度においても優れた性能が要求される場合には、①上記 pH スイング操作を、酸化チタンの電気化学ポテンシャル図における含水酸化チタンの非溶解 pH 領域 ( $1 < \text{pH} \leq 1.2$ ) の範囲内において、低 pH 側領域 ( $1 < \text{pH} \leq 4$ ) と含水酸化チタンの等電点近傍 pH 領域 ( $5.1 \leq \text{pH} \leq 7.1$ ) との間、あるいは、等電点近傍 pH 領域 ( $5.1 \leq \text{pH} \leq 7.1$ ) と高 pH 側領域 ( $8 \leq \text{pH} \leq 1.2$ ) の間で行うか、あるいは、②上記 pH スイング操作を非溶解 pH 領域 ( $1 < \text{pH} \leq 1.2$ ) 内の低 pH 側領域 ( $1 < \text{pH} \leq 4$ ) と等電点近傍 pH 領域 ( $5.1 \leq \text{pH} \leq 7.1$ ) を越えた範囲で行う場合、及び、高 pH 側領域 ( $8 \leq \text{pH} \leq 1.2$ ) と等電点近傍 pH 領域 ( $5.1 \leq \text{pH} \leq 7.1$ ) を越えた範囲で行う場合は、等電点近傍 pH 領域 ( $5.1 \leq \text{pH} \leq 7.1$ ) で粒子成長に充分な熟成時間をとることにより、計算式 { 細孔非対称係数  $N = (A - C) / (B - A)$  } 、但し A :

メディアン径の対数値、B：2%細孔容積の細孔径の対数値、C：9.8%細孔容積の細孔径の対数値}で与えられる細孔非対称係数Nが $1.5 \leq N \leq 4$ の範囲内の多孔質酸化チタンを製造するのがよい。

本発明においては、このようにして合成された4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成して多孔質4族金属酸化物を調製する。

ここで、一般式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (但し、xは $x > 0.1$ の数を示す) で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成することにより、500°C、3時間の高温条件で焼成してもなお  $80\text{m}^2/\text{g}$  以上の比表面積、 $0.2\text{ml/g}$  以上の細孔容積、50%以上の細孔シャープネス度を持つ高比表面積で熱安定性に優れ、細孔径が制御されているだけでなく、酸化チタンの純度が97wt%以上という高純度であって、触媒又は触媒担体として有用な多孔質酸化チタンを製造するのに好適な粒子成長抑制剤としては、例えば、ケイ素(Si)、燐(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物が挙げられ、これらの化合物は、その1種のみを単独で使用できるほか、2種以上の混合物として使用することもできる。なお、4族金属含水酸化物、特に含水酸化チタン中に粒子成長抑制剤として添加される化合物については、含水

酸化チタンの高比表面積を維持する効果を発現させるこのほか、酸化チタンの細孔分布制御の際にその障害にならないこと、多孔質酸化チタン中に酸化物として存在して触媒毒にならないこと、及び経済性の観点から安価であること等も重要な要素である。

このような元素を含むイオンを与える化合物が、含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物の粒子に対して粒子成長抑制剤として作用し、その粒子の成長を抑制するメカニズムについては、以下のような作用によるものと考えられる。すなわち、含水酸化チタンの微粒子は水溶液中で帶電するが、その等電点はアナターゼ結晶型では pH 値が 6.1 の近傍にある。そして、この pH 値が等電点未満の溶液中では、含水酸化チタンの粒子表面の水酸基は正に帶電し、溶液中で負に帶電しているアニオンがこの含水酸化チタンの粒子表面に容易に付着し、また、pH 値が等電点を超える溶液中では、含水酸化チタンの粒子表面の水酸基は負に帶電し、溶液中で正に帶電しているカチオンがこの含水酸化チタンの粒子表面に容易に付着する。そして、このような場合に、溶液中のアニオンあるいはカチオンは、静電気的な作用で含水酸化チタンの粒子表面に高分散し、表面水酸基に対して比較的少量でも有效地にかつ強固に結合する。このため、含水酸化チタンを焼成した場合に、アニオンあるいはカチオンでイオン交換された部分は、アニオンあるいはカチオンと強固に結合しているために含水酸化チタンの結晶格子 (Ti-O-Ti) が形成されず、結晶の成長

にはつながらないものと考えられ、更に、アニオンあるいはカチオンの結合部分に近接した水酸基は、アニオンあるいはカチオン部分の立体障害を受けるため、他の含水酸化チタン粒子表面の水酸基とは結合し難くなるものと考えられる。

このような観点から、上述のように含水酸化チタンの粒子の成長を抑制するアニオンあるいはカチオンは、1価のもよりも多価のものがより多くの水酸基と結合が可能であり、乾燥・焼成時に含水酸化チタンの粒子成長に対しても優れた阻害効果を発現する。そして、このような多価のアニオンあるいはカチオンを形成し、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として用いるのに好適な化合物が、上記のケイ素(Si)、磷(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)の化合物である。

ここで、上記含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として用いられる好適な化合物としては、具体的には以下のようないものを例示することができる。すなわち、ケイ素(Si)系の化合物としては、四塩化ケイ素、二酸化ケイ素、ケイ酸、ケイ酸塩、無水ケイ酸、ケイ酸モリブデン、ケイ酸イオン等を挙げることができる。また、磷(P)系の化合物としては、磷酸、亜磷酸、メタ磷酸、ピロ磷酸、酸化磷、磷酸のアンモニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等を挙げることができ。更に、マグネシウム(Mg)系の化合物としては、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等を挙げることができる。

ム、ホウ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、炭化マグネシウム、マグネシウムを含む有機酸、マグネシウム、マグネシウムイオン、モリブデン酸マグネシウム、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができる。

また、カルシウム(Ca)系の化合物としては、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ホウ酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、弗化カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、炭化カルシウム、カルシウムを含む有機酸、カルシウム、カルシウムイオン、モリブデン酸カルシウム、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができ。また、バリウム(Ba)系の化合物としては、硝酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、ホウ酸バリウム、酢酸バリウム、酸化バリウム、水酸化バリウム、弗化バリウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、炭化バリウム、バリウムを含む有機酸、バリウム、バリウムイオン、モリブデン酸バリウム、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができる。更に、マンガン(Mn)系の化合物としては、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸アンモニウムマンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガン、酢酸マンガン、酸化マンガン、水酸化マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、炭化マンガン、マンガンを含む有機酸、マ

ンガン、過マンガン酸塩、モリブデン酸マンガン、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができる。

更に、アルミニウム(Al)系の化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、弗化アルミニウム、水酸化アルミニウム、乳酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸アルミニウム、三弗化アルミニウム、アルミニウム、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができる。また、ジルコニウム(Zr)系の化合物としては、硫酸ジルコニウム、硫酸化ジルコニア、炭化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、水素化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムn-プロポキシド、硝酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、水酸化ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、ジルコニウム、及び以上の化合物の水和物等を挙げることができる。

ところで、含水酸化チタンに添加される粒子成長抑制剤としてのケイ素化合物や燐化合物は、酸化物として安定であることから、水溶液中でオキシアニオンの形態で存在する場合にその効果が大きい。水溶液中の化合物形態はケイ素化合物では主に  $\text{SiO}_3^{2-}$  であり、燐化合物では  $\text{PO}_4^{3-}$  であると考えられ、更に、イオン化傾向が大きいマグネシウム、カルシウム、バリウム、ジルコニウム、及びマンガンの化合物は、水溶液中でカチオンの形態で

存在する場合に効果が大きい。これらの粒子成長抑制剤の水溶液中での化合物形態はそれぞれ  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$  であると考えられる。また、アルミニウムの化合物は、水酸化物  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  として比較的安定であり、また、アニオンあるいはカチオンのいずれの形をも取り得るので、アニオンとしては  $AlO_3^{3-}$  として存在し、また、カチオンとしては  $Al^{3+}$  の形態で存在すると考えられる。

そして、このようなケイ素(Si)、磷(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物を含水酸化チタン中にその粒子成長抑制剤として添加する際の濃度は、特に制限されるものではないが、高比表面積で熱安定性に優れ、細孔の大きさが精密に制御され、かつ、その細孔分布がシャープな高純度の多孔質酸化チタンを得る場合には、得られた多孔質酸化チタンの純度が少なくとも 97 wt% 以上の高純度であるのがよいことから、酸化物基準で、酸化チタン中に 0.1 ~ 3 wt% の範囲内、好ましくは 0.2 ~ 2 wt% の範囲内となるように添加する必要がある。この含水酸化チタン中に添加する粒子成長抑制剤の濃度が 0.1 wt% より少ないと、酸化チタンの比表面積を増大させる効果が充分に発現せず、反対に、3 wt% より多くなるると、高純度の多孔質酸化チタンが得られなくなるほか、酸化チタン自身の比表面積もあまり向上せず効果的ではない。

ここで、上記粒子成長抑制剤を 4 族金属含水酸化物、例えば含水酸化チタン中に添加する方法については、特

に制限されるものではなく、含水酸化チタンのヒドロゾル又はヒドロゲルの製造時に、その合成原料（例えば、4族金属化合物、pH調整剤、水系溶剤等）中に添加してもよく、また、合成時の反応溶媒中に添加してもよく、更に、pHスイニング操作を行う場合にはこのpHスイニング操作に用いる原料の4族金属化合物やpH調整剤中に添加してもよく、更にまた、合成後脱水前の段階で添加してもよい。

また、原料のチタン塩化物をアンモニアで中和して含水酸化チタンを製造した場合には、含水酸化チタンのヒドロゾルあるいはヒドロゲル中に塩素やアンモニア等の不純物が残存するので、これらの不純物を洗浄水で洗浄して除去する必要があるが、この含水酸化チタン合成後のろ過・洗浄工程で用いる洗浄水として所定の粒子成長抑制剤を含む洗浄水を用い、この洗浄水を介して含水酸化チタン中に粒子成長抑制剤を添加してもよく、また、洗浄後のゲル状含水酸化チタンに粒子成長抑制剤を混合してもよい。この場合、洗浄水中の粒子成長抑制剤の濃度は、その元素の酸化物基準で、好ましくは1～100ppmの範囲である。これらの方法によれば、含水酸化チタン中に粒子成長抑制剤を添加する操作を大幅に簡略化できる。なお、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤は乾燥処理後の含水酸化チタンに添加することもできる。

なお、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として多価アニオンを添加する場合には、含水酸化チタンのゾル又はゲルのpH値を含水酸化チタンの等電点未満とするのが

よく、また、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として多価カチオンを添加する場合には、含水酸化チタンのゾル又はゲルの pH 値を含水酸化チタンの等電点を超えた値とするのがよい。また、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として多価アニオンと多価カチオンを共に添加する場合には、含水酸化チタンのゾル又はゲルの pH 値を含水酸化チタンの等電点  $\pm 1 . 0$  とすることにより、含水酸化チタンのゾルあるいはゲルに粒子成長抑制剤を有效地に付着させることができる。

次に、本発明において、一般式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x}$  (但し、 $x$  は  $x > 0 . 1$  の数を示す)、若しくは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$  (但し、 $x$  は  $0 . 1 \leq x < 2 . 0$  であり、 $y$  は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である)、あるいは、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$  (但し、 $x$  は  $0 . 2 \leq x < 1 . 0$  であり、 $y$  は  $0 . 3 \leq y \leq 4 . 0$  である) で表される含水酸化チタンのヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成することにより、比表面積が  $8 . 0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、細孔容積が  $0 . 2 \text{ ml/g}$  以上、及び細孔シャープネス度が  $5 . 0 \%$  以上の触媒担持酸化チタンを調製し、これを炭化水素油の水素化触媒とする場合には、上記粒子成長抑制剤として水素化触媒活性を有する元素を含むイオンを与える化合物を添加し、含水酸化チタンの水酸基をこれらの元素のイオンで交換する。

この目的で粒子成長抑制剤として用いられる化合物については、水素化触媒活性を有する元素を含むイオンを

与える化合物である必要があり、主触媒元素であるモリブデン(Mo)及び／又はタンゲステン(W)のイオンを与える化合物を必須とし、その他の元素として助触媒元素である第9族、第10族、第13族、及び第15族の元素、好ましくは鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、燐(P)、硼素(B)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、及びルテニウム(Ru)からなる群の元素、より好ましくはコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、燐(P)、及び硼素(B)からなる群の元素から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物を挙げることができ、これらはその1種のみを単独で用いることができるほか、2種以上を用いることもできる。

これらの粒子成長抑制剤として用いられる化合物により与えられるイオンは、水溶液中においてアニオニーやカチオンとして与えられ、アニオニについては例えば $\text{Mo}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 等のオキシアニオンや金属カルボニルアニオンの形で、また、カチオンについては $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 等の金属カチオンの形で存在する。このような水素化触媒活性を有する複数種類の元素を担持させる際には、各元素を含む化合物を用いてその1種づつを複数回繰り返して担持させてもよいほか、各元素を含む化合物の2種以上の混合物として使用し、複数種類の元素を同時に担持させてもよい。

ここで、特に好適なオキシアニオンを提供する化合物としては、モリブデン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_7\}$ 、モリブデン酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )

$\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、モリブデン酸 ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、五塩化モリブデン ( $\text{MoCl}_5$ )、ケイモリブデン酸 ( $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、タングステン酸 ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ )、タングステン酸アンモニウム { $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ }、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HPO}_3$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、更に  $\text{H}_3[\text{PO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  や Mo、W をポリ酸とするヘテロポリ酸塩等を挙げることができる。

また、金属カルボニルアニオンを供給する金属塩の好適な化合物としては、例えば  $(\text{NEt}_4)\{\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{OOCCCH}_3)\}$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6-\text{NEt}_3-\text{EtSH}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}-\text{NEt}_3-\text{EtSH}$ 、 $(\eta-\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6-\text{NEt}_3-\text{EtSH}$  等で表される金属カルボニルアニオンである。更に、金属カチオンを供給する金属塩の好適な化合物としては、例えば、硝酸ニッケル { $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ }、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2$ )、酢酸ニッケル { $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ }、酢酸コバルト { $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ }、硝酸コバルト { $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ }、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、塩化コバルト ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 等である。

そして、含水酸化チタンの水酸基とイオン交換するために粒子成長抑制剤として添加される上記水素化触媒活性を有する元素の化合物の使用量については、脱窒素反応の選択性を向上させて脱硫と脱窒素の両性能を改善するために、主触媒元素のモリブデン(Mo)及び/又はタングステン(W)の担持量が、酸化物基準で、好ましくは 15 重量%以上、より好ましくは 20 ~ 40 重量%となり、

また、全体の触媒成分の担持量が、酸化物基準で、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30～47重量%となる量であるのがよい。この主触媒元素のモリブデン(Mo)及び／又はタングステン(W)の担持量が15重量%より少ないと、炭化水素油に対する所望の水素化活性を得ることができない。

また、優れた脱硫性能及び脱窒素性能を有し、かつ、水素消費量の少ない炭化水素油の水素化触媒を得るために、好ましくは、主触媒元素のイオン交換量をチタン1原子当たり0.06～0.46原子とし、また、助触媒元素のイオン交換量をチタン1原子当たり0.02～0.26原子とし、これら主触媒元素及び助触媒元素の合計のイオン交換量をチタン1原子当たり0.08～0.82原子とするのがよい。

そして、このような水素化触媒活性を有する触媒担持酸化チタンを製造する方法としては、好適には、含水酸化チタンに主触媒元素を含むイオンと助触媒元素を含むイオンとを、一緒に若しくは別々に、接触させてイオン交換せしめ、最終的にpH値をpH3～9の範囲にしたのち、次いで成形し、乾燥し、焼成する方法や、含水酸化チタンを主触媒元素を含むイオンと助触媒元素を含むイオンとを含む浸漬溶液中に添加し、pH1～7又はpH9～11で接触させてイオン交換せしめ、次いでろ過したのち成形し、乾燥し、焼成する方法、更には、モリブデン(Mo)及び／又はタングステン(W)からなる主触媒元素を含むイオンとコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、リン(P)、及び硼

素(B)の中から選ばれた1種以上の助触媒元素を含むイオンとを接触させてイオン交換せしめ、次いで、ろ過したのち成形し、乾燥し、焼成する方法を用いることもできる。

以上のようにして製造された4族金属含水酸化物(含水酸化チタン)は、次にろ過、脱水、乾燥、焼成されて多孔質4族金属酸化物(多孔質酸化チタン)となるが、この際に、4族金属含水酸化物を固体物基準で含水量20.0～90.0wt%、好ましくは25.0～60.0wt%にまで脱水あるいは乾燥し、所要の形状に成形した後、更に温度40～350℃、好ましくは80～200℃で0.5～24時間、好ましくは0.5～5時間乾燥し、その後に温度350～1200℃、好ましくは400～700℃で0.5～24時間、好ましくは0.5～10時間焼成する。

このようにして得られた本発明の多孔質4族金属酸化物は、通常、その細孔シャープネス度が50%以上である。そして、4族金属Mがチタン(Ti)の多孔質酸化チタンは、500℃、3時間の条件で焼成してもなおその細孔シャープネス度が50%以上であって細孔容積が0.2ml/g以上、場合によっては0.3ml/g以上である。

また、本発明の水素化触媒活性を有する元素が担持された触媒担持酸化チタンは、炭化水素油の水素化触媒として優れた脱硫性能及び脱窒素性能を有する多孔質酸化チタンであり、水素の存在下、反応温度280～400℃、反応圧力2～15MPa、LHSV 0.3～1.0 hr<sup>-1</sup>及び水

素／油比 50～500 N1/I の水素化処理条件で接触させることにより、炭化水素油中の硫黄成分と窒素成分とを効率良く除去することができる。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 9 で得られた粒子成長抑制剤添加前のチタニアヒドロゾルの熱処理した時の熱処理温度と比表面積の関係を示すグラフ図である。

図 2 は、細孔非対称係数 N の求め方を模式的に示したグラフ図である。

図 3 は、実施例 1、9 及び比較例 2～4 の多孔質酸化チタンを用いて含水酸化チタンの粒子成長抑制剤の添加効果を調べたグラフ図である。

図 4 は、実施例 27～30 及び 32 のチタニア触媒と比較例 1 1 の Co/Mo-アルミナ触媒及び比較例 1 2 の Ni/Mo-アルミナ触媒を用いた水素化精製における脱硫率と脱窒素率との関係を示すグラフ図である。

図 5 は、実施例 3 8 で得られた水素化処理触媒の X 線マイクロアナライザー (EPMA) による線分析の結果を示すグラフ図である。

図 6 は、実施例 3 8 で得られた水素化処理触媒の X 線回折パターンを示すグラフ図である。

図 7 は、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) の X 線回折パターンを示すグラフ図である。

図 8 は、実施例 3 3 及び 3 4 のチタニア触媒と比較例

1.1 及び 1.2 のアルミナ触媒とを用いて液空間速度を 1 ~ 3.01/h の範囲で変化させた試験を行い、脱窒素率と水素消費量との関係を調べた結果を示すグラフ図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

本発明において、多孔質酸化チタン及び含水酸化チタンにおける各種の物理性状は、以下の方法により測定した。

#### [細孔容積 (TPV) 及び細孔分布]

多孔質酸化チタンの細孔容積と細孔分布は、測定機器として島津製作所製オートポア 9200 形を使用し、水銀圧入法(詳しくは、E. W. Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115 (1921), H. L. Ritter, L. E. Drake, Ind. Eng. Chem. Anal., 17, 782, 787 (1945), L. C. Drake, Ind. Eng. Chem., 41, 780 (1949), 及び H. P. Grace, J. Amer. Inst. Chem. Engrs., 2, 307 (1965) 等の文献に記載されている)により測定した。水銀の表面張力は 0.48 N/m とし、使用接触角は 140° とし、絶対水銀圧力を 0.08 ~ 4.14 MPa まで変化させて測定した。

#### [細孔シャープネス度]

水銀ポロシメータにより測定された累積細孔分布曲線に関し、先ず累積細孔容積を示す縦軸と細孔直径 (Å)

を表す横軸において、全細孔容積（PVT）の（1/2）PVにおける細孔径（メデアン直径）を求める。次に、メデイアン直径の対数値における±5%の細孔径範囲内に有する細孔容積（PVM）を求め、その細孔容積（PVM）と全細孔容積（PVT）から以下の式により、細孔分布のシャープ度を表わす細孔シャープネス度を求める。

#### 細孔シャープネス度

$$= \{ \text{細孔容積 (PVM)} / \text{全細孔容積 (PVT)} \} \times 100$$

ここで定義する細孔シャープネス度は、全細孔容積に対する反応に最適な細孔の度合いを評価するための因子であり、細孔シャープネス度が大きい程、シャープな細孔分布を有することになり、好ましいものとなる。

#### 〔結晶構造〕

触媒及び担体の結晶構造はX線回折法により測定し、測定機器にはPHILIPS社製PW3710を使用した。

#### 〔比表面積〕

多孔質酸化チタンの比表面積は、測定機器としてマウンテック社製MacSorb Model-1201を使用し、BET（詳しくは、S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller., J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938)）の三点法により測定した。

#### 〔細孔容積(TPV)〕

多孔質酸化チタンの細孔容積は、測定機器として島津製作所製オートポア9200形（水銀ポロシメータ）を使用し、水銀圧入法（詳しくは、E. W. Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115(1921), H. L. Ritter, L. E. Drake, Ind. Eng. Chem. Anal., 17, 782, 787(1945), L. C. Drake,

Ind. Eng. Chem., 41, 780(1949), 及び H. P. Grace, J. Amer. Inst. Chem. Engrs., 2, 307(1965)等の文献に記載されている)により測定した。水銀の表面張力は0.48 N/mとし、使用接触角は140°とし、絶対水銀圧力を0.08~4.14 MPaまで変化させて測定した。

#### [細孔非対称係数N]

細孔非対称係数  $N = (A - C) / (B - A)$  は、図2に示す水銀ポロシメータで測定した累積細孔容積(縦軸)を細孔直径(横軸:対数表示)との関係で表した図を用いて求めた。すなわち、50%細孔容積のところの細孔径(メディアン直径)の対数値をAとし、2%細孔容積のところの細孔径の対数値をBとした。また、98%細孔容積の細孔径の対数値をCとして、上記関係式で示すように、AB間の距離とCA間の距離の比として表した。

#### [機械的強度(SCS)]

機械的強度(SCS)は木屋式強度計を用いて測定した。すなわち、長さ6mm以下の円柱状押し出し成形物を直径10mmの円盤で圧縮し、下式により、その破壊時の加重を円柱状押し出し成形物の長さで割って求めた。

$$SCS = W / L$$

$W$  = 破壊時の加重(kg)

$L$  = 円柱状押し出し成形物の長さ(mm)

#### 実施例1

##### (含水酸化チタン粒子の合成工程)

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として四塩化ケイ素( $SiCl_4$ )を用い、上記四塩化ケイ素の水溶液[ケイ素濃

度 ( $\text{SiO}_2$  換算) 0.29 g/l] 5500 g が入ったベッセル中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 165 g と 14 wt% 濃度のアンモニア水 166 g とを加え、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。このときの合成温度は 60 °C とした。

得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 165 g を加えて pH を酸性側の含水酸化チタンの溶解領域に戻し、その後に 166 g の 14 wt% 濃度のアンモニア水を加えてスラリーの pH をアルカリ側の含水酸化チタンの沈殿領域とする pH スイギング操作を行い、更に引き続いてこの pH スイギング操作を 1 回繰り返し、含水酸化チタン粒子を合成した。また、この際の含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 5 とした。

#### (ろ過・洗浄工程)

合成した含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーをろ過し、得られたゲル中の塩素及びアンモニウムイオンを洗い出すため、スラリー中に洗浄水として 7.5 リットルの水を混合し、次いでろ過・洗浄する操作を 2 回繰り返して行なった。このろ過・洗浄操作終了後、最終的に吸引ろ過を行って含水酸化チタンのゲルを得た。このゲルの含水量（構造水 + 自由水）は固体物基準で 300 重量% であった。

#### (押出成形工程)

1. 8 mm φ のダイスサイズのピストン型ゲル押出成形器を用い、pH スイギング操作で合成した含水酸化チタン

のゲルを円柱状に成形した。

#### (乾燥・焼成工程)

押出成形工程で得られた含水酸化チタンヒドロゲルの円柱状成形物を、乾燥器により 120°C、3 時間の条件で乾燥し、得られた乾燥物を電気炉で、500°C、3 時間の条件で焼成し、多孔質酸化チタンを得た。なお、焼成後はデシケータ内で放冷した。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 1 に示す。

[表 1]

		実施例 1
原料種		TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		0.78
組成式のY		12.5
物性	酸化チタン含有量 (wt%)	97.3
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	187
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.36
	細孔シャープネス度 (%)	78

#### 実施例 2

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として磷酸の水溶液〔磷濃度(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算)0.25g/l〕を用いて合成温度を 80°C とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 2 に示す。

#### 実施例 3

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として塩化マグネシウム六水和物の水溶液〔マグネシウム濃度(MgO 换算)0.08g/l〕を用いて合成温度を 100°C とし、また含水酸化チタンの生成量が実施例 1 と同じになる条件で pH スイッチングを 2 回行ない、更に含水酸化チタンヒドロゾルス

ラリーの最終的な溶液の pH 値を 8 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 2 に示す。

#### 実施例 4

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として塩化カルシウム二水和物の水溶液〔カルシウム濃度 (CaO 換算) 0.17 g/l〕の塩化カルシウム水溶液を用いて合成温度を 120 °C とし、また含水酸化チタンの生成量が実施例 1 と同じになる条件で pH スイングを 6 回行ない、更に含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 8 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 2 に示す。

#### 実施例 5

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として塩化バリウム二水和物の水溶液〔バリウム濃度 (BaO 換算) 0.24 g/l〕を用いて合成温度を 140 °C とし、更に含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 8 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 2 に示す。

#### 実施例 6

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤としてオキシ塩化ジルコニウム八水和物の水溶液〔ジルコニウム濃度 (ZrO<sub>2</sub> 換算) 0.33 g/l〕を用いて合成温度を 160 °C とした以外は、実施例 5 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 2 に示す。

### 実施例 7

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として塩化マンガン四水和物の水溶液〔マンガン濃度（MnO換算）0.22g/l〕を用いて合成温度を180℃とし、また含水酸化チタンの生成量が実施例1と同じになる条件でpHスイングを2回行ない、更に含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液のpH値を8とした以外は実施例1と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表2に示す。

### 実施例 8

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として塩化アルミニウムの水溶液〔アルミニウム濃度（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算）0.30g/l〕を用いて合成温度を40℃とし、また、含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液のpH値を7とした以外は実施例1と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表2に示す。

〔表2〕

			実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.75	0.80	0.30	0.55
組成式のY			12.5	12.5	13.0	12.7
物性	酸化チタン含有量	(wt%)	97.5	98.8	97.1	97.7
	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	158	93	97	134
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.33	0.33	0.80	0.34
	細孔シャープネス度	(%)	61	70	55	79
			実施例6	実施例7	実施例8	
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	
組成式のX			0.50	0.65	1.0	
組成式のY	、		12.8	12.6	12.3	
物性	酸化チタン含有量	(wt%)	97.1	97.6	97.3	
	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	125	100	114	
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.33	0.42	0.37	
	細孔シャープネス度	(%)	76	60	78	

表 1 及び表 2 のそれぞれの実施例において、本発明が目的とする酸化チタンの純度が 97 wt%以上、比表面積が 80 m<sup>2</sup>/g 以上、細孔容積 (PVT) が 0.3 ml/g 以上でかつ細孔シャープネス度が 50 %以上となっている。

### 実施例 9

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤としてケイ素濃度 (SiO<sub>2</sub> 换算) 0.05 g/l の四塩化ケイ素水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 3 に示す。

### 実施例 10

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤としてケイ素濃度 (SiO<sub>2</sub> 换算) 及び磷濃度 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 换算) がそれぞれ 0.09 g/l の四塩化ケイ素・磷酸水溶液を用いて合成温度を 80 °C とし、また含水酸化チタンの生成量が実施例 1 と同じになる条件で pH スイシングを 6 回行なった以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 3 に示す。

### 実施例 11

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として四塩化ケイ素、塩化カルシウム二水和物及び塩化マグネシウム六水和物を使用し、合成工程の水系溶媒としてケイ素濃度 (SiO<sub>2</sub> 换算)、カルシウム濃度 (CaO 换算) 及びマグネシウム濃度 (MgO 换算) がそれぞれ 0.15 g/l、0.15 g/l 及び 0.04 g/l の四塩化ケイ素・塩化カルシウム・塩化マグネシウム水溶液を使用した。他に合成温度を 10

0 °C とし、また含水酸化チタンの生成量が実施例 1 と同じになる条件で pH スイングを 9 回行ない、更に含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 7 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 3 に示す。

### 実施例 1 2

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして含水酸化チタンヒドロゾルスラリーを調製し、得られたチタニアヒドロゲルスラリーの洗浄工程に用いる洗浄水として、ケイ素濃度 ( $\text{SiO}_2$  换算)、カルシウム濃度 ( $\text{CaO}$  换算) 及びマグネシウム濃度 ( $\text{MgO}$  换算) がそれぞれ 0.03 g/l、0.03 g/l 及び 0.01 g/l の四塩化ケイ素・塩化カルシウム・塩化マグネシウム水溶液を用い、洗浄操作を行なった。これらの操作以外は実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 3 に示す。

### 実施例 1 3

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして洗浄を終了した含水酸化チタンヒドロゲルを得た。

$\text{TiO}_2$  重量として 50 g となる含水酸化チタンヒドロゲル {含水量 (構造水 + 自由水) は固体物基準で 300wt%} に、粒子成長抑制剤として磷酸 2 水素アンモニウム粉末を  $\text{P}_2\text{O}_5$  换算で 0.92 g を加え、含水酸化チタン中に均

一となるように混練した。

その後は実施例1と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

#### 実施例1 4

$TiO_2$ として50g相当の含水酸化チタンの成形乾燥物を、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として燐濃度( $P_2O_5$ 換算)4.8g/lの磷酸溶液200ml中に浸漬し、その後、再度実施例1と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表3に示す。

[表3]

			実施例9	実施例10	実施例11
原料種			$TiCl_4$	$TiCl_4$	$TiCl_4$
組成式のX			0.78	0.35	0.13
組成式のY			12.5	12.9	13.2
物性	酸化チタン含有量	(wt%)	98.4	97.4	97.1
	比表面積	( $m^2/g$ )	109	82	97
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.33	0.81	0.88
	細孔シャープネス度	(%)	73	63	52
			実施例12	実施例13	実施例14
原料種			$TiCl_4$	$TiCl_4$	$TiCl_4$
組成式のX			0.78	0.78	0.78
組成式のY			12.5	12.5	—
物性	酸化チタン含有量	(wt%)	97.6	97.4	97.4
	比表面積	( $m^2/g$ )	146	162	167
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.32	0.34	0.36
	細孔シャープネス度	(%)	82	60	56

実施例10、11は複数の含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を合成溶媒に添加した場合の効果であり、実施例12は含水酸化チタンの粒子成長抑制剤をゲルの洗浄時に添加した場合であり、また実施例13及び14は、それぞれ含水酸化チタンゲルへの混練、あるいは乾燥物への含浸によって粒子成長抑制剤を多孔質酸化チタンに添加した場合を示している。いずれの場合においても本発

明が目的とする酸化チタンの純度が 97 wt%以上、比表面積が 80 m<sup>2</sup>/g 以上、細孔容積 (PVT) が 0.3 ml/g 以上でかつ細孔シャープネス度が 50 %以上となっている。

#### 比較例 1

2 l の沸騰した水が入ったベッセル中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 0.3 l を加え、更に液温を 95 °C に保持し、14 wt%濃度のアンモニア水 0.4 l を加え、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。その後、沸騰状態で四塩化チタン水溶液とアンモニア水を添加する同様の操作を 2 回繰り返し、含水酸化チタン粒子を合成した。また、この際の含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 7 とした。その後は実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

#### 比較例 1

含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を使用せず、また pH スイッチを行なわずに 1 回の反応で実施例 1 の pH スイッチ 3 回に相当する量の含水酸化チタンを合成し、含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの pH を 7 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

#### 比較例 2

含水酸化チタンの合成工程でケイ素濃度 (SiO<sub>2</sub> 換算) 0.009 g/l の四塩化ケイ素水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様として多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

### 比較例 3

含水酸化チタンの合成工程でケイ素濃度（ $\text{SiO}_2$ 換算） $0.60\text{ g/l}$  の四塩化ケイ素水溶液を用いた以外は、上記実施例 1 と同様として多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

### 比較例 4

含水酸化チタンの合成工程で含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH 値を 8 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

### 比較例 5

含水酸化チタンの合成工程でマグネシウム濃度（ $\text{MgO}$ 換算） $0.08\text{ g/l}$  の塩化マグネシウム水溶液を用い、また、含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液の pH を 4 とした以外は、実施例 1 と同様にして多孔質酸化チタンを得た。

得られた多孔質酸化チタンの物性を表 4 に示す。

[表 4 ]

			比較例1	比較例2	比較例3
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			1.30	0.75	0.75
組成式のY			12.0	12.5	12.5
物性	酸化チタン含有量 (wt%)	99.2	99.2	95.4	
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	60	67	199	
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.16	0.15	0.28	
	細孔シャープネス度 (%)	71	75	48	
			比較例4	比較例5	
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	
組成式のX			0.75	0.75	
組成式のY			12.5	12.5	
物性	酸化チタン含有量 (wt%)	88.9	99.2		
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	224	78		
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.36	0.17		
	細孔シャープネス度 (%)	45	74		

表4において比較例1は、特開昭56-120,508号公報の実施例3.2を1/5のスケールでpHスイングを3回行ない製造した多孔質酸化チタンであり、比較例1は含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を添加しないで製造した多孔質酸化チタンである。比較例1及び比較例1はいずれも比表面積は80m<sup>2</sup>/gよりも小さい。比較例2は、粒子成長抑制剤が0.1wt%以下の場合で比表面積は80m<sup>2</sup>/gよりも小さく、また、比較例3及び4は、粒子成長抑制剤が3wt%よりも大きく、酸化チタンの純度が97wt%よりも低い場合である。また、比較例5は合成溶媒中で多価カチオンとして存在すると考えられる含酸化チタンの粒子成長抑制剤(塩化マグネシウム六水和物)を添加し、含水酸化チタンヒドロゾルスラリーの最終的な溶液のpHを、アナターゼ結晶の等電点よりも低い4とした場合であり、この条件では酸化チタン中にマグネシウムがわずかしか取り込まれないことを示している。

実施例1、9及び比較例2～4の結果に基づいて、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤の添加効果について説明す

る。

水 5500 g が入ったベッセル中に、100 g/l 濃度のケイ酸ソーダの水溶液 150 g を加え、次に 20 wt% の硫酸溶液を添加して pH を 4 とし、含水酸化ケイ素のヒドロゾルスラリーを合成した。その後同様の添加操作を 2 回繰り返し、pH スイングを 3 回行なった含水酸化ケイ素のヒドロゾルスラリーを得た。その後は実施例 3 1 と同様にして多孔質酸化ケイ素を得た。得られた純度 99.4 wt% の高純度酸化ケイ素について、その比表面積を測定したところ  $650 \text{ m}^2/\text{g}$  の値を示した。これと比較例 2 で得られた酸化チタン純度 99.2 wt% の高純度多孔質酸化チタンの比表面積  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  の高純度多孔質酸化チタンとを混合した混合物の比表面積は酸化ケイ素と酸化チタンの混合割合比で表すことができる。

実施例 1、9 及び比較例 2～4 の多孔質酸化チタンは、その製造過程で含水酸化チタンの粒子成長抑制剤として添加された四塩化ケイ素由来の多孔質酸化ケイ素を含んでいる。従って、添加した四塩化ケイ素由来の比表面積増加効果を除く含水酸化チタンの粒子成長抑制剤単独の比表面積増加効果は、実施例 1、9 及び比較例 2～4 と同じ割合で高純度酸化チタンと高純度酸化ケイ素を混合した混合物の比表面積の値との差（比表面積の增加分）として表すことができる。

そこで、実施例 1、9 及び比較例 2～4 における含水酸化チタンの粒子成長抑制剤としてのみの添加効果を確認するために、各実施例 1、9 及び比較例 2～4 の多孔質

酸化チタン中の酸化ケイ素含有量に見合う酸化ケイ素由来の比表面積を除いた比表面積の增加分を求めた。

結果を、多孔質酸化チタンの酸化ケイ素含有率を x 軸とし、比表面積の増加分を y 軸とした図 3 に示す。

この図 3 より明らかなように、酸化ケイ素含有率が 3 wt%までは比表面積の増加分が大きく、特に酸化ケイ素含有率が 2 wt%までの比表面積の増加分は顕著であり、含水酸化チタンの粒子成長抑制剤が比表面積の増加に大きな効果を発現しているのが分かる。ただし、比較例 2 に示した酸化ケイ素含有率 0.1 wt%以下では、本発明の目的とする比表面積 80 m<sup>2</sup>/g 以上を達成できていない。また、酸化ケイ素含有率が 3 wt%を越えると、比表面積の増加効果は徐々に低下し、この値を超えて含水酸化チタンの粒子成長抑制剤を添加しても、その効果が小さいことが分かる。

### 実施例 15

#### (含水酸化チタン粒子の合成工程)

水 1 1 kg 中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g を加え合成溶液の pH 値を 1.5 とし、その後 14 wt% 濃度のアンモニア水 340 ml とを加え pH 値を 6.5 とすることによって、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。この際の合成温度は 60 °C であった。

次に、得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g を加えてこのスラリーの pH 値を含水酸化チタンの酸側領域の pH 1.5 に戻し、次いで 14 wt% 濃度のアンモニア水

355mlを加えてスラリーのpH値を含水酸化チタンの等電点付近のpH6.3とするpHスイング操作を繰り返して行い、合計2回と4回のpHスイング操作を行って含水酸化チタンの粒子を合成した。

得られた合成含水酸化チタンを用い、上記実施例1のろ過・洗浄工程、押出成形工程及び乾燥・焼成工程は同様にして多孔質酸化チタンを調製した。

合成した含水酸化チタンより得られた多孔質酸化チタンの物性を表5に示す。

[表5]

原料種	pHスイング回数	実施例15	
		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		—	—
組成式のY		—	—
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	183	168
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.25	0.43
	細孔シャープネス度 (%)	78	63
	細孔非対象系数(N) (-)	1.71	1.92
	機械的強度(SCS) (kg/mm)	1.0	0.6
	メディアン径 (nm)	6.4	9.9

### 実施例16

水11kg中に、500g/l濃度の四塩化チタン水溶液330gを加え合成溶液のpH値を1.5とし、その後14wt%濃度のアンモニア水355mlを加えpH値を7.5とすることによって、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。このときの合成温度は75°Cとした。

次に、得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500g/l濃度の四塩化チタン水溶液330gを加えてこのスラリーのpH値を含水酸化チタンの酸側領域のpH1.5に戻し、次いで14wt%濃度のアンモニア水

3 5 5 ml を加えてスラリーの pH 値を含水酸化チタンの等電点を越えて pH を 7.5 とする pH スイング操作を繰り返して行い、合計 4 回の pH スイング操作を行つて含水酸化チタンの粒子を合成した。

得られた合成含水酸化チタンを用い、上記実施例 1 5 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 6 に示す。

#### 実施例 1 7

水 1 1 kg 中に 1 4 wt% 濃度のアンモニア水 3 0 0 ml を加えて pH 9 とし、次いで 5 0 0 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 3 3 0 g と 1 4 wt% 濃度のアンモニア水 3 5 5 ml とを用いて pH スイングの操作を酸側領域の pH 3.8 と含水酸化チタンの等電点を越えた pH 7.5 との間で合計 5 回繰り返し、この間 pH 6 で約 2 分間保持した以外は、実施例 1 5 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 6 に示す。

#### 実施例 1 8

水 1 1 kg 中に NaOH を加えて pH 11.5 とし、次いで 5 0 0 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液を加え pH を 5.8 とした pH スイングの操作を合計 3 回繰り返した以外は、実施例 1 5 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 6 に示す。

[ 表 6 ]

		実施例16	実施例17	実施例18
原料種		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		—	—	—
組成式のY		—	—	—
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	176	125	169
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.29	0.23	0.30
	細孔シャープネス度 (%)	65	61	62
	細孔非対象系数(N) (-)	3.46	3	3.3
	機械的強度(SCS) (kg/mm)	0.9	1.1	0.8
	メディアン径 (nm)	7.2	9.0	7.1

### 比較例 6

500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g と 14 wt% 濃度のアンモニア水 355 ml とを用いて pH スイングの操作を低 pH 領域の pH 2.0 と高 pH 領域の pH 4.5との間で合計 4 回繰り返した以外は、実施例 15 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 7 に示す。

### 比較例 7

500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g と 14 wt% 濃度のアンモニア水 355 ml とを用いて pH スイングの操作を低 pH 領域の pH 4.5 と高 pH 領域の pH 6.5 との間で合計 4 回繰り返した以外は、実施例 15 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 7 に示す。

### 比較例 8

水 11 kg 中に、先に 14 wt% 濃度のアンモニア水 355 ml を加え、次に 500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g を加えて含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを調製し、次いで 14 wt% 濃度のアンモニア水 355 ml と 500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 330 g とを用いて pH スイングの操作をアルカリ側領域の pH 9.5

と低 pH 領域の pH 7.5 との間で合計 4 回繰り返した以外は、実施例 1.5 と同様にして多孔質酸化チタンを調製した。この多孔質酸化チタンの物性を表 7 に示す。

〔表 7〕

		比較例6 TiCl <sub>4</sub>	比較例7 TiCl <sub>4</sub>	比較例8 TiCl <sub>4</sub>
原料種				
組成式のX		—	—	—
組成式のY		—	—	—
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	105	146	115
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.15	0.32	0.15
	細孔シャープネス度 (%)	43	40	48
	細孔非対象系数(N) (-)	5	6	5.2
	機械的強度(SCS) (kg/mm)	0.8	0.4	0.9
	メディアン径 (nm)	6.7	13.0	6.3

## 実施例 1.9

## (含水酸化チタン粒子の合成工程)

純水 10 kg 中に、210 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g を加え合成溶液の pH 値を 0.5 とし、その後 14 wt% 濃度のアンモニア水 2300 g とを加え pH 値を 7.0 とすることによって、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。この際の合成温度は 60 °C であった。

次に、得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g を加えてこのスラリーの pH 値を含水酸化チタンの酸側領域の pH 0.5 (ヒドロゾル溶解 pH 領域) に戻し、次いで 14 wt% 濃度のアンモニア水 2800 ml を加えてスラリーの pH 値を 7.0 (ヒドロゾル析出 pH 領域) に戻す pH スイング操作を合計 5 回繰り返して行い、含水酸化チタンの粒子を合成した。

### (濾過、洗浄工程)

上記ヒドロゾル合成工程終了後、濾過し、得られたケイキを純水にて洗浄し、硝酸銀滴定により濾液中に塩素(Cl<sup>-</sup>)が確認されなくなるまで洗浄操作を繰り返し、チタニアヒドロゾルを得た。

### (乾燥物の調製工程)

以上のようにして得られたチタニアヒドロゾルを吸引濾過し、含水量(構造水+自由水)約50重量%になるまで脱水し、次いで穴径1.8mmφのダイスを用いて成形し、得られた成形物を120℃にて3時間乾燥し、チタニア乾燥成形物を得た。

### (粒子成長抑制剤添加工程)

上記で得られたチタニア乾燥成型物を、酸化チタン当たり酸化物基準で16.3重量%のパラモリブデン酸アンモニウムを含有する水溶液に浸漬し、室温下に2時間放置したのち、5℃の濾紙で濾過し、モリブデン担持物を得た。

### (乾燥焼成工程)

得られたモリブデン担持物を120℃で3時間乾燥した後、500℃で3時間焼成し、モリブデン担持チタニア触媒を得た。

得られたモリブデン担持チタニア触媒の物性を表8に示す。

### 実施例20

実施例19の洗浄後のヒドロゾルを、酸化チタン当たり酸化物基準で16.3重量%のパラモリブデン酸アンモニウムを含有する水溶液に浸漬し、室温下に2時間放置したのち、5℃の濾紙で濾過し、モリブデン担持チタニア触媒を得た。

ニウムを含有する水溶液に浸漬し、室温下に2時間放置した後、吸引濾過し、含水量（構造水+自由水）400重量%になるまで脱水した。次いで、穴径1.5mm $\phi$ のダイスを用いて成形し、得られた成形物を120℃で3時間乾燥した後、500℃で3時間焼成してモリブデン担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表8に示す。

#### 実施例21

粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で3.0重量%の硝酸コバルトと10.0重量%のパラモリブデン酸アンモニウムを同時に用いた以外は、実施例20と同様にしてコバルト・モリブデン担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表8に示す。

#### 実施例22

実施例19の濾過後のヒドロゲルを、粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で2.0重量%の磷酸と8.0重量%のパラモリブデン酸アンモニウムと2.0重量%の硝酸コバルトを含有する水溶液に浸漬し、室温下に2時間放置した後、吸引濾過し、水分量（構造水+自由水）は固体物基準で400重量%になるまで脱水した。次いで、穴径1.8mm $\phi$ のダイスを用いて成形し、得られた成形物を120℃で3時間乾燥した後、500℃で3時間焼成してリン・モリブデン・コバルト担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表8に示す。

〔表 8〕

		実施例19	実施例20
原料種		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		0.21	0.53
組成式のY		0.3	17.2
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	129	142
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.42	0.35
	細孔シャープネス度 (%)	54	65
		実施例21	実施例22
原料種		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		0.53	0.53
組成式のY		17.2	17.2
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	115	149
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.33	0.41
	細孔シャープネス度 (%)	—	—

## 実施例 2 3

粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で2.0重量%の磷酸と8.0重量%のパラモリブデン酸アンモニウムと2.0重量%の硝酸ニッケルとを同時に用いた以外は、実施例22と同様にしてリン・モリブデン・ニッケル担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表9に示す。

## 実施例 2 4

粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で2.0重量%の硝酸ニッケルと8.0重量%のパラモリブデン酸アンモニウムと2.0重量%の硝酸コバルトとを同時に用いた以外は、実施例22と同様にしてニッケル・モリブデン・コバルト担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表9に示す。

## 実施例 2 5

粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で2.0重量%の磷酸と8.0重量%のメタタングステン

酸アンモニウムと2.0重量%の硝酸ニッケルとを同時に用いた以外は、実施例20と同様にしてリン・タンクステン・ニッケル担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表9に示す。

### 実施例26

実施例19と同様の方法で原料をオキシ塩化ジルコニウムにした濾過後のジルコニアヒドロゲルを、酸化ジルコニウム当たり酸化物基準で16.3重量%のパラモリブデン酸アンモニウムを含有する水溶液に浸漬し、室温下に2時間放置した後、吸引濾過し、水分量（構造水+自由水）は固体物基準で400重量%になるまで脱水した。次いで、穴径1.5mmのダイスを用いて成形し、得られた成形物を120°Cで3時間乾燥した後、500°Cで3時間焼成してモリブデン担持ジルコニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表9に示す。

[表9]

			実施例23	実施例24
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.53	0.53
組成式のY			17.2	17.2
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	167	105	
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.31	0.46	
	細孔シャープネス度 (%)	—	—	
		実施例25	実施例26	
原料種		TiCl <sub>4</sub>	オキシ塩化ジルコニウム	
組成式のX		0.53	0.30	
組成式のY		17.2	17.4	
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	133	103	
	細孔容積(TPV) (ml/g)	0.38	0.43	
	細孔シャープネス度 (%)	—	—	

### 比較例9

実施例19で得られた粒子成長抑制剤添加前のチタニア

成形乾燥物を 500 °C で焼成し、チタニア担体を製造した。

得られたチタニア担体の物性を表 10 に示す。

#### 比較例 10

実施例 2 で得られた粒子成長抑制剤添加前のチタニア成形物を 370 °C で乾燥し、含水酸化物の水分量を低濃度に調整したのち、粒子成長抑制剤として、酸化チタン当たり酸化物基準で 16.3 重量 % のパラモリブデン酸アンモニウムを加えた以外は実施例 19 と同様にしてモリブデン担持チタニア触媒を得た。

得られた触媒の物性を表 10 に示す。

[表 10]

			比較例9	比較例10
原料種		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	
組成式のX		0.53	0.01	
組成式のY		—	0	
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	71	54
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.36	0.41
	細孔シャープネス度	(%)	51	45

#### 実施例 27

##### (含水酸化チタン粒子の合成工程)

純水 10 kg 中に、210 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g を加え合成溶液の pH 値を 0.5 とし、その後 14 wt% 濃度のアンモニア水 2300 g とを加え pH 値を 7.0 とすることによって、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。この際の合成温度は 80 °C であった。

次に、得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g

を加えてこのスラリーの pH 値を含水酸化チタンの酸側領域の pH 0.5 (ヒドロゾル溶解 pH 領域) に戻し、次いで 1.4 wt% 濃度のアンモニア水 2800 ml を加えてスラリーの pH 値を 7.0 (ヒドロゾル析出 pH 領域) に戻す pH スイング操作を合計 5 回繰り返し、その後にヒドロゲルを濾過し、得られたケーキを純水で洗浄し、硝酸銀滴定により塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) が確認されなくなるまでこの純水洗浄を繰返し、更に濾過して得られたケーキを水分量 (構造水 + 自由水) は固体物基準で約 300 重量 % となるまで常温で脱水し、含水酸化チタンヒドロゲルを得た。

#### (触媒成分含有イオンとのイオン交換)

このようにして得られた含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準で 30 重量 % のパラモリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  と、4 重量 % の磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) と、4 重量 % の硝酸コバルト  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  とを含有する水溶液 (触媒成分含有イオン) を添加し、捏和機を用いて室温下で 2 時間混練しながらイオン交換した混練物を得た。

#### (触媒の成形、乾燥、焼成)

次に、穴径 2.4 mm のダイスを用い、混練物を円柱状に成形し、この成形物を 120 °C で 3 時間乾燥し、更に 500 °C で 3 時間焼成して触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例 4-6 の水素化処理触媒の物性を表 1-1 に示す。

### 実施例 2 8

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際に、スイングを行わずに四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) 3.7重量%、コバルト ( $\text{CoO}$ ) 5重量%、リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 5重量%となるように触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例27と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例28の水素化処理触媒の物性を表11に示す。

### 実施例 2 9

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作 (pHスイング操作) を合計7回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) 2.0重量%、コバルト ( $\text{CoO}$ ) 4重量%、リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 7重量%となるように触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例27と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例29の水素化処理触媒の物性を表11に示す。

### 実施例 3 0

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作 (pHスイング操作) を合計12回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) 2.3重量%、

コバルト (CoO) 4 重量%、リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 5 重量%となるように触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例 27 と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例 30 の水素化処理触媒の物性を表 11 に示す。

### 実施例 3 1

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作 (pHスイーニング操作) を合計 4 回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でタンクスチタン (WO<sub>3</sub>) 2.5 重量%、ニッケル (NiO) 5 重量%となるように触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例 27 と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例 31 の水素化処理触媒の物性を表 11 に示す。

### 実施例 3 2

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作 (pHスイーニング操作) を合計 7 回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン (MoO<sub>3</sub>) 3.0 重量%、コバルト (CoO) 4 重量%、硼素 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3 重量%となるように触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例 27 と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた実施例 32 の水素化処理触媒の物性を表 11

に示す。

[表 1 1]

			実施例27	実施例28	実施例29
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.33	1.83	0.24
組成式のY			13.0	11.5	13.1
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		112	121	156
	細孔容積(TPV) (ml/g)		0.35	0.23	0.47
	細孔シャープネス度 (%)		70	80	54
反応結果	脱硫比活性 (—)		2.6	3.4	2.0
	脱窒素比活性 (—)		3.5	4.3	2.9
	水素消費量 (NI/l)		42	44	38
			実施例30	実施例31	実施例32
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.15	0.34	0.28
組成式のY			13.1	13.0	13.0
物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		132	113	141
	細孔容積(TPV) (ml/g)		0.26	0.32	0.33
	細孔シャープネス度 (%)		52	70	65
反応結果	脱硫比活性 (—)		2.3	2.0	2.3
	脱窒素比活性 (—)		3.4	3.0	3.2
	水素消費量 (NI/l)		41	—	—

### 比較例 1 1

軽油の深度脱流用として工業的に用いられているBET比表面積241m<sup>2</sup>/gのコバルト・モリブデン担持アルミナ触媒(CoO:5.1wt% / MoO<sub>3</sub>:20.0wt% / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.1wt%)を用いた。

用いた比較例1 1の水素化処理触媒の物性を表1 2に示す。

### 比較例 1 2

軽油の深度脱流用として工業的に用いられている上記比較例1 1とは触媒成分担持量の異なるBET比表面積241m<sup>2</sup>/gのニッケル・モリブデン担持アルミナ触媒(NiO:3.6wt% / MoO<sub>3</sub>:20.4wt%)を用いた。

用いた比較例1 2の水素化処理触媒の物性を表1 2に示す。

### 比較例 1 3

実施例 2 7 で得られた含水酸化チタンヒドロゲルを成形し、次いで得られた成形物を 120 °C で 3 時間乾燥し、更に 500 °C で 3 時間焼成して焼成物を調製し、この焼成物に実施例 2 7 で用いたと同じ水溶液（触媒成分含有イオン）を含浸せしめ、更に 120 °C で 3 時間の乾燥及び 500 °C で 3 時間の焼成を行って触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた比較例 1 3 の水素化処理触媒の物性を表 1 2 に示す。

### 比較例 1 4

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作（pHスイーニング操作）を合計 20 回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) 2.8 重量%、コバルト ( $\text{CoO}$ ) 4 重量%、リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 4 重量%となるよう触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例 2 7 と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた比較例 1 4 の水素化処理触媒の物性を表 1 2 に示す。

### 比較例 1 5

含水酸化チタンヒドロゲルを調製する際の四塩化チタン水溶液とアンモニア水溶液の添加操作（pHスイーニング操作）を合計 7 回として調製し、この含水酸化チタンヒドロゲルに酸化物基準でモリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) 1.4 重量%、

コバルト (CoO) 4 重量%、リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 3 重量%となるよう、触媒成分含有イオンを添加した以外は、上記実施例 2 7 と同様にして触媒成分担持酸化チタンからなる水素化処理触媒を得た。

得られた比較例 1 5 の水素化処理触媒の物性を表 1 2 に示す。

[表 1 2]

		比較例11	比較例12	比較例13
原料種		—	—	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX		—	—	0.01
組成式のY		—	—	0
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	241	237
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.51	0.41
	細孔シャープネス度	(%)	—	68.2
反応結果	脱硫比活性	(—)	1.0	1.1
	脱窒素比活性	(—)	1.0	2.1
	水素消費量	(NI/I)	41	53
		比較例14	比較例15	
原料種		TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	
組成式のX		0.12	0.25	
組成式のY		13.2	13	
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	66	165
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.22	0.48
	細孔シャープネス度	(%)	46.2	53.8
反応結果	脱硫比活性	(—)	1.2	0.8
	脱窒素比活性	(—)	1.9	1.9
	水素消費量	(NI/I)	—	38

#### 試験例 1 : 軽油の水素化精製試験

上記各実施例 2 7 及び比較例 1 1 の水素化処理触媒を用い、比重 (15/4°C) : 0.850、硫黄成分 : 1.37 重量%、窒素成分 : 101 ppm、及び、蒸留性状 : 初留 232 °C、50%留出 295 °C 及び 90%留出 348 °C の性状を有する中東系直留軽油の水素化精製試験を行い、水素化触媒の性能を調べた。

軽油の水素化処理には、高圧流通式反応装置を用い、

反応圧力：5.0 MPa、反応温度：350℃、液空間速度2.0 l/h、及び、水素／原料比：250 N1/1の条件下実施した。なお、試験に供した触媒には全て、ジメチルジスルフィドを添加して硫黄成分の濃度を2.5重量%に調整した軽油を用いて予め予備硫化を施したもの用いた。

水素化精製試験の反応結果は、脱硫反応を1.2次反応とし、脱窒素反応を1次反応として反応速度定数を求め、比較例1の結果を「1.0」として相対値で表し、また、水素消費量（N1/1）についても求めた。

結果を表11及び表12に示す。

#### （脱窒素率と水素消費量との関係）

次に、上記実施例27～30の触媒成分担持酸化チタン（チタニア触媒）と比較例11及び12のアルミナ触媒との脱窒素率と水素消費量との関係を調べた。結果を表11～12に示す。

表11～12に示すように、実施例実施例27～30の本発明による触媒は、比較例11のCo/Mo担持アルミナ触媒の脱窒素活性が3倍近く高いにもかかわらず、同等の水素消費量であり、比較例12の比較的水素化活性が高いとされるNi/Mo担持アルミナ触媒より脱窒素活性が1.5倍ほど高いにも係わらず水素消費量が10 N1/1ほど低くなっているのが分かる。

以上のように、実施例27～30のチタニア触媒は水素消費量を大幅に抑制できることが判明した。

#### （脱硫率と脱窒素率との関係）

更に、上記実施例 27～30 及び 32 の触媒成分担持酸化チタン（チタニア触媒）と比較例 11 の Co/Mo-アルミナ触媒及び比較例 12 の Ni/Mo-アルミナ触媒の脱硫率と脱窒素率との関係を調べた。

結果は図 4 に示す通りであり、実施例のチタニア触媒は、脱窒素反応に対する選択性に優れており、脱硫と脱窒素の両方を目的とする水素化精製の水素化処理触媒として好適であることが判明した。

### 実施例 33

#### （含水酸化チタン粒子の合成工程）

純水 10 kg 中に、210 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g を加え合成溶液の pH 値を 0.5 とし、その後 14 wt% 濃度のアンモニア水 2300 g とを加え pH 値を 7.0 とすることによって、含水酸化チタンのヒドロゾルスラリーを合成した。この際の合成温度は 60 °C であった。

次に、得られた含水酸化チタンのヒドロゾルスラリー中に、500 g/l 濃度の四塩化チタン水溶液 1500 g を加えてこのスラリーの pH 値を含水酸化チタンの酸側領域の pH 0.5（ヒドロゾル溶解 pH 領域）に戻し、次いで 14 wt% 濃度のアンモニア水 2800 ml を加えてスラリーの pH 値を 7.0（ヒドロゾル析出 pH 領域）に戻す pH スイッチ操作を合計 3 回繰り返し、その後にヒドロゲルを濾過し、得られたケーキを純水で洗浄し、硝酸銀滴定により塩素イオン (Cl<sup>-</sup>) が確認されなくなるまでこの純水洗浄を繰返し、更に濾過して得られたケ

キを水分量（構造水 + 自由水）が固体物基準で約 300 重量%となるまで常温で脱水し、含水酸化チタンヒドロゲルを得た。

（触媒成分とのイオン交換）

上で得られた含水酸化チタンに、チタン 1 原子当り 0.26 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と、チタン 1 原子当り 0.05 原子に相当する磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) と、チタン 1 原子当り 0.06 原子に相当する硝酸コバルト ( $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) とを添加し、混和機により常温で 2 時間混練した。この時の pH は 6.5 であった。

（成形、乾燥、焼成）

次に、穴径 2.4 mm のダイスを用い、触媒成分とイオン交換させた含水酸化チタンを円柱状に成形し、得られた成形物を 120 °C、3 時間の条件で乾燥したのち、500 °C、3 時間の条件で焼成し、実施例 3.3 の水素化処理触媒を得た。この水素化処理触媒の物性を表 1.3 に示す。

実施例 3.4

実施例 3.3 で得られた含水酸化チタンを、チタン 1 原子当り 0.47 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と、チタン 1 原子当り 0.06 原子に相当する磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) と、チタン 1 原子当り 0.10 原子に相当する硝酸コバルト ( $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) とを多く溶解した pH 9 の溶液中に投入し、3 時間攪拌して分散せしめることによりイオン交換した。

その後、イオン交換した含水酸化チタンをろ過し、脱水した後、実施例 5.5 と同様にして実施例 3.4 の水素化処理触媒を得た。得られた触媒の物性を表 1.3 示す。

### 実施例 3.5

含水酸化チタンを合成する過程において、水酸化チタンの溶解 pH 領域 ( $\text{pH}=0.5$ ) と析出 pH 領域 ( $\text{pH}=7.0$ ) との間を交互にス温イグさせる回数を 7 回とした以外は、上記実施例 3.3 と同様にして含水酸化チタンを合成した。得られた含水酸化チタンを圧縮ろ過し、水分量(構造水 + 自由水)が固体物基準で約 10 重量%の含水酸化チタンのケーキを得た。

この含水酸化チタンに、チタン 1 原子当り 0.16 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と、チタン 1 原子当り 0.11 原子に相当する磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) と、チタン 1 原子当り 0.06 原子に相当する硝酸コバルト ( $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) とを添加し、実施例 3.3 と同様にして実施例 3.5 の水素化処理触媒を得た。

この触媒の物性を表 1.3 に示す。

### 実施例 3.6

実施例 3.3 と同様にして含水酸化チタンを合成し、洗浄後のろ過、脱水を真空ろ過器にて行った。得られた含水酸化チタンの水分量(構造水 + 自由水)が固体物基準で約 40.0 重量%であった。この含水酸化チタンに、チタン 1 原子当り 0.16 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と、チタン 1 原子

当り 0.12 原子に相当する磷酸 ( $H_3PO_4$ ) と、チタン 1 原子当り 0.05 原子に相当する硝酸ニッケル ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) とを添加し、実施例 3 3 と同様にして水素化処理触媒を得た。この触媒の物性を表 1 3 に示す。

### 実施例 3 7

含水酸化チタンにチタン 1 原子当り 0.12 原子に相当するタンクステン酸アンモニウム ( $(NH_4)_2WO_4$  及びチタン 1 原子当り 0.08 原子に相当する硝酸ニッケル ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) を添加した以外は、上記実施例 3 3 と同様にして、水素化処理触媒を調製した。この触媒の物性を表 1 3 に示す。

### 実施例 3 8

含水酸化チタンにチタン 1 原子当り 0.38 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) と、チタン 1 原子当り 0.16 原子に相当するホウ酸 ( $H_3BO_3$ ) と、チタン 1 原子当り 0.06 原子に相当する硝酸コバルト ( $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) を添加した以外は、上記実施例 3 3 と同様にして、水素化処理触媒を調製した。この触媒の物性を表 1 3 に示す。

また、この実施例 3 8 で得られた水素化処理触について、日本電子社製 JXA-8900 型 X 線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて線分析を行った。結果は、図 5 に示す通りであり、モリブデンの担持量がチタン 1 原子当り 0.38 原子と多いにも拘らず、細孔内に均一に担持されていることが判明した。

更に、この実施例 3 8 で得られた水素化処理触と酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) について、フィリップ社製 PW3710 型 X 線回折装置を用い、X 線回折パターンを測定した。結果は、実施例 3 8 の水素化処理触が図 6 の通りであって、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) が図 7 の通りである。この実施例 3 8 の水素化処理触において、担体上にモリブデンが酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) として担持されているのであれば、 $\text{MoO}_3$  の回折パターンが現れるはずであるが、図 6 に示す実施例 3 8 の触媒では観察されない。これは、酸化チタンの結晶にモリブデンが配位しているためであり、単に、表面上に層を成して担持されたものではないことを示している。

#### 比較例 1 6

含水酸化チタンを合成する過程において、合成温度 95 °C、水酸化チタン溶解 pH 領域 ( $\text{pH}=0.5$ ) と析出 pH 領域 ( $\text{pH}=7.0$ ) を交互にスウィングさせる回数を 9 回とした以外は、実施例 3 3 と同様に含水酸化チタンを合成した。得られた含水酸化チタンを洗浄し、ろ過した後、120 °C で 10 時間乾燥した。

得られた乾燥後の含水酸化チタンの含水量（構造水 + 自由水）は固体物基準で 0.5 重量% であった。

また、このようにして得られた含水酸化チタンを使用し、実施例 5 2 と同様にして水素化処理触媒を調製した。この触媒の物性を表 1 4 に示す。

#### 比較例 1 7

30 リットルの攪拌機付きベッセルに水 10 リットル

を入れ常温で攪拌しながら実施例 5 5 で調整した四塩化チタン水溶液 1.5 リットルを添加し、pH を 0.5 まで低下させた。この溶液に 14wt%-アンモニア水溶液 2.3 リットルを添加し、pH を 7.0 まで上昇させ、約 5 分間攪拌した。これによって析出した含水酸化チタンを洗浄し、ろ過して含水酸化チタンを得た。

このヒドロゾルは無定形であり、その含水量（構造水 + 自由水）は固体物基準で約 1000 重量%であった。

また、このヒドロゾルを成形しようとしたところ水分量が多すぎて成形することができなかった。

#### 比較例 1 8

含水酸化チタンに、チタン 1 原子当り 0.05 原子に相当するタンクステン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_0_4$  と、チタン 1 原子当り 0.019 原子に相当する硝酸ニッケル  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  とを添加した以外は、上記実施例 3 3 と同様にして水素化処理触媒を調製した。得られた触媒の物性を表 1 4 に示す。

#### 比較例 1 9

含水酸化チタンに、チタン 1 原子当り 0.62 原子に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  と、チタン 1 原子当り 0.27 原子に相当する硝酸コバルト  $((\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  とを添加した以外は、上記実施例 3 3 と同様にして水素化処理触媒を調製した。得られた触媒の物性を表 1 4 に示す。

#### 試験例 2：軽油の水素化精製

上記各実施例 3 3 ~ 3 8 及び比較例 1 1 、 1 2 及び 1

6、18の水素化処理触媒を用い、比重(15/4℃)：0.850、硫黄成分：1.37重量%、窒素成分：101ppm、及び、蒸留性状：初留232℃、50%留出295℃及び90%留出348℃の性状を有する中東系直留軽油の水素化精製を行い、水素化処理触媒の性能を調べた。

軽油の水素化精製は、流通式反応装置を用い、反応圧力：5.0 MPa、反応温度：350℃、液空間速度2.0 1/h、及び、水素／原料比：250 N1/1の条件で実施した。なお、この水素化精製試験を行うに当り、ジメチルジスルフィドを添加して硫黄成分の濃度を2.5重量%に調整した軽油を用い、常法に従って予備硫化を実施した。

水素化精製の反応結果は、脱硫反応を1.2次反応とし、脱窒素反応を1次反応として反応定数を求め、比較例1の結果を「1」として相対値で表し、その結果を表1-3及び表1-4に示す。

[表1-3]

			実施例33	実施例34	実施例35
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.67	0.67	0.50
組成式のY			5.75	5.75	0.39
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	102	156	154
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.35	0.47	0.46
	細孔シャープネス度	(%)	54	70	55
反応結果	脱硫比活性	(—)	2.5	2.3	2.1
	脱窒素比活性	(—)	3.5	3.3	3.0
			実施例36	実施例37	実施例38
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.98	0.67	0.67
組成式のY			17.74	5.75	5.75
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	155	157	156
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.47	0.40	0.49
	細孔シャープネス度	(%)	54	60	59
反応結果	脱硫比活性	(—)	2.0	2.0	2.5
	脱窒素比活性	(—)	3.2	3.0	3.3

〔表 1 4 〕

			比較例16	比較例17
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.14	1.11
組成式のY			0.02	27.1
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	65	—
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.63	—
	細孔シャープネス度	(%)	42	—
反応結果	脱硫比活性	(—)	1.2	—
	脱窒素比活性	(—)	2.1	—
			比較例18	比較例19
原料種			TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
組成式のX			0.67	0.67
組成式のY			5.75	5.75
物性	比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	113	50
	細孔容積(TPV)	(ml/g)	0.39	0.19
	細孔シャープネス度	(%)	55	49
反応結果	脱硫比活性	(—)	0.8	1.3
	脱窒素比活性	(—)	1.8	2.2

## (脱窒素率と水素消費量との関係)

次に、上記実施例5.2及び5.3の水素化処理触媒(チタニア触媒)と比較例2.2及び2.3の工業用触媒(アルミナ触媒)とを使用し、液空間速度を1~31/hの範囲で変化させた試験を行い、脱窒素率と水素消費量との関

係を調べた。

結果は図8に示す通りであり、実施例33及び34のチタニア触媒は水素消費量を大幅に抑制できることが判明した。

(実施例及び比較例の説明)

上記試験例2の表13及び表14に示す結果から明らかのように、実施例33～38の水素化処理触媒は、比較例11の工業用触媒に比べて、脱硫活性が約2倍、あるいはそれ以上の向上を示しているほか、脱窒素活性は3倍以上の向上を示している。この実施例33～38の水素化処理触媒を比較例12の工業用触媒と比較しても、脱硫活性が約1.8倍、あるいはそれ以上の向上を示しているほか、脱窒素活性も約1.5倍、あるいはそれ以上の向上を示しており、しかも、水素消費量は、図8から比較例11及び12に比べ少ないことが分かる。

また、比較例16～19の結果をみると、含水酸化チタンの構造水及び自由水が少ない場合（比較例16）には、触媒成分との間のイオン交換が充分に行われず、脱硫活性及び脱窒素活性が共に比較例19と同程度で充分ではなく、また、含水酸化チタンの構造水及び自由水が多い場合（比較例17）には、触媒調製時に成形できず、更に、主触媒成分のタンクステン担持量と助触媒成分のニッケル担持量が不足する場合（比較例18）には、脱硫活性の向上が認められず、更にまた、主触媒成分のモリブデン担持量が多すぎる場合（比較例19）にも、脱硫活性及び脱窒素活性の向上には有効でないこ

が判明した。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、単に比表面積が大きいだけでなく、同時に熱安定性にも優れた多孔質4族金属酸化物を容易に製造することができる。また、制御されたシャープな細孔径分布を有する4族金属含水酸化物のヒドロゾルを用いることにより、優れた反応選択性を有し、しかも、比表面積が大きくて触媒活性に優れているだけでなく、同時に熱安定性にも優れており、4族金属の触媒又は触媒担体として有用な多孔質4族金属酸化物を容易に製造することができる。

更に、本発明の高純度多孔質酸化チタンは、高比表面積で熱安定性に優れ、しかも、細孔の大きさが精密に制御され、かつ、その細孔分布がシャープであり、例えば触媒又は触媒担体として酸化チタンの性質を高度に求められる多くの用途に好適に用いられる。

また、本発明によれば、任意の細孔径において反応分子量分布に沿った細孔分布形状に制御され、均一球状粒子に制御されたものよりさらに高比表面積を有し、しかも、機械的強度にも優れた多孔質酸化チタンを得ることができ、触媒担体あるいは触媒としての目的、用途に合わせてこの多孔質酸化チタンを製造することができる。

本発明によれば、優れた脱硫性能及び脱窒素性能を有し、かつ、水素消費量の少ない炭化水素油の水素化触媒

を提供することができ、特に軽油等の超深度脱硫・深度脱  
窒素が要求される炭化水素油の水素化精製に用いる水素  
化処理触媒として好適であるほか、他の炭化水素油の低  
硫黄化及び低窒素化のための水素化精製処理にも工業的  
に有利に使用できるものである。

## 請 求 の 範 囲

(1) 一般式  $M O_{(2-x)}(OH)_{2-x}$  (但し、Mは4族金属を示し、xは $x > 0$ . 1の数を示す)で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成して得られる4族金属酸化物であって、比表面積が $80 m^2/g$ 以上、細孔容積が $0.2 ml/g$ 以上で、細孔シャープネス度が50%以上であることを特徴とする多孔質4族金属酸化物。

(2) 4族金属Mがチタン(Ti)である請求項1に記載の多孔質4族金属酸化物。

(3) 4族金属Mがジルコニウム(Zr)である請求項1に記載の多孔質4族金属酸化物。

(4) 4族金属含水酸化物が、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2-x} \cdot y H_2O$  (但し、xは $0.1 \leq x < 2.0$ であり、yは $0.3 \leq y \leq 4.0$ である)で表される含水酸化チタンである請求項1に記載の多孔質4族金属酸化物。

(5) 4族金属含水酸化物が、組成式  $TiO_{(2-x)}(OH)_{2-x} \cdot y H_2O$  (但し、xは $0.2 \leq x < 1.0$ であり、yは $0.3 \leq y \leq 4.0$ である)で表される含水酸化チタンである請求項1に記載の多孔質4族金属酸化物。

(6) 4族金属含水酸化物が、原料の4族金属化合物とpH調整剤とを用い、合成溶媒中において、4族金属含水酸化物の沈殿pH領域と溶解pH領域との間で、交互に複数回以上のpHスイングを行うことにより得られた

ものである請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(7) 4 族金属 M がチタン(Ti)であり、含水酸化チタンの合成が、原料のチタン化合物と pH 調整剤とを用い、合成溶媒中における pH スイング操作領域が、含水酸化チタンの非溶解 pH 領域内であって、低 pH 側領域 { 1 < pH ≤ 4 } と含水酸化チタンの等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } との間、あるいは、等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } と高 pH 側領域 { 8 ≤ pH ≤ 1 2 } との間で、交互に複数回以上の pH スイングを行うことにより得られたものである請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(8) 4 族金属 M がチタン(Ti)であり、含水酸化チタンの合成が、原料のチタン化合物と pH 調整剤とを用い、合成溶媒中における pH スイング操作領域が、含水酸化チタンの非溶解 pH 領域内であって、低 pH 側領域 { 1 < pH ≤ 4 } と等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } を越えた範囲で行う場合、及び、高 pH 側領域 { 8 ≤ pH ≤ 1 2 } と等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } を越えた範囲で行う場合は、等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } で粒子成長に充分な熟成時間をとる請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(9) 計算式 { 細孔非対称係数 N = ( A - C ) / ( B - A ) } 、但し A : メディアン径の対数値、B : 2 % 細孔容積の細孔径の対数値、C : 9 8 % 細孔容積の細孔径の対数

値} で与えられる多孔質酸化チタンの細孔非対称係数  $N$  が  $1.5 \leq N \leq 4$  の範囲内である請求項 7 又は 8 に記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(10) 粒子成長抑制剤が、ケイ素(Si)、磷(P)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、及びジルコニウム(Zr)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(11) 粒子成長抑制剤が、硫黄(S)、モリブデン(Mo)、タンクステン(W)、バナジウム(V)、及びホウ素(B)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(12) 粒子成長抑制剤が、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、及びルテニウム(Ru)から選ばれた元素を含むイオンを与える化合物である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(13) 粒子成長抑制剤は、原料の 4 族金属化合物と共に、4 族金属含水酸化物合成時の反応溶媒中、4 族金属含水酸化物の合成後脱水前、又は、4 族金属含水酸化物の脱水後焼成前のいずれかの時点で添加される請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(14) 粒子成長抑制剤が、4 族金属含水酸化物のろ過洗浄工程で添加される請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物。

(15) 粒子成長抑制剤として、アニオンを添加する場

合には当該4族金属含水酸化物の等電点未満のpHで、また、カチオンを添加する場合には等電点以上のpHで、更に、アニオンとカチオンとを同時に添加する場合には等電点±1.0のpHでそれぞれ添加される請求項1～14のいずれかに記載の多孔質4族金属酸化物。

(16) 粒子成長抑制剤に含まれる元素が、水素化触媒活性を有する元素であり、4族金属含水酸化物の水酸基をこの元素のイオンで交換する請求項1～15のいずれかに記載の多孔質4族金属酸化物。

(17) 多孔質4族金属酸化物は、その純度が酸化物(MO<sub>2</sub>)基準で97wt%以上である請求項10～15に記載の多孔質4族金属酸化物。

(18) 粒子成長抑制剤由来の元素が、酸化物基準で0.1wt%以上3wt%未満の範囲で含有されている請求項17に記載の多孔質4族金属酸化物。

(19) 原料の4族金属化合物とpH調整剤とを水系溶媒中で反応させて得られた一般式MO<sub>(2-x)</sub>(OH)<sub>2x</sub>(但し、Mは4族金属を示し、xはx>0.1の数を示す)で表される4族金属含水酸化物のヒドロゾル、ヒドロゲル又はこれらの乾燥物に粒子成長抑制剤を添加したのち、乾燥し、焼成して得られる4族金属酸化物であって、比表面積が80m<sup>2</sup>/g以上、細孔容積が0.2ml/g以上で、細孔シャープネス度が50%以上であることを特徴とする多孔質4族金属酸化物の製造方法。

(20) 4族金属含水酸化物は、4族金属Mがチタン(Ti)の含水酸化チタンである請求項19に記載の多孔質

4族金属酸化物の製造方法。

(21) 4族金属含水酸化物は、4族金属Mがジルコニウム(Zr)の含水酸化ジルコニウムである請求項19に記載の多孔質4族金属酸化物の製造方法。

(22) 4族金属含水酸化物が、組成式 $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$ （但し、xは0.1≤x<2.0であり、yは0.3≤y≤4.0である）で表される含水酸化チタンである請求項19に記載の多孔質4族金属酸化物の製造方法。

(23) 4族金属含水酸化物が、組成式 $TiO_{(2-x)}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$ （但し、xは0.2≤x<1.0であり、yは0.3≤y≤4.0である）で表される含水酸化チタンである請求項19に記載の多孔質4族金属酸化物の製造方法。

(24) 4族金属含水酸化物が、原料の4族金属化合物とpH調整剤とを用い、合成溶媒中において、4族金属含水酸化物の沈殿pH領域と溶解pH領域との間で、交互に複数回以上のpHスイングを行うことにより得られたものである請求項19～23のいずれかに記載の多孔質4族金属酸化物の製造方法。

(25) 4族金属Mがチタン(Ti)であり、含水酸化チタンの合成が、原料のチタン化合物とpH調整剤とを用い、合成溶媒中におけるpHスイング操作領域が、含水酸化チタンの非溶解pH領域内であって、低pH側領域{1<pH≤4}と含水酸化チタンの等電点近傍pH領域{5.1≤pH≤7.1}との間、あるいは、等電点近傍pH

領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } と高 pH 側領域 { 8 ≤ pH ≤ 12 } の間で、交互に複数回以上の pH スイギングを行うことにより得られたものである請求項 19 ~ 23 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(26) 4 族金属 M がチタン(Ti)であり、含水酸化チタンの合成が、原料のチタン化合物と pH 調整剤とを用い、合成溶媒中における pH スイギング操作領域が、含水酸化チタンの非溶解 pH 領域内であって、低 pH 側領域 { 1 < pH ≤ 4 } と等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } を越えた範囲で行う場合、及び、高 pH 側領域 { 8 ≤ pH ≤ 12 } と等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } を越えた範囲で行う場合は、等電点近傍 pH 領域 { 5 . 1 ≤ pH ≤ 7 . 1 } で粒子成長に充分な熟成時間をとる請求項 19 ~ 23 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(27) 粒子成長抑制剤は、原料の 4 族金属化合物と共に、4 族金属含水酸化物合成時の反応溶媒中、4 族金属含水酸化物の合成後脱水前、又は、4 族金属含水酸化物の脱水後焼成前のいずれかの時点で添加される請求項 19 ~ 26 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(28) 粒子成長抑制剤として、アニオンを添加する場合には当該 4 族金属含水酸化物の等電点未満の pH で、また、カチオンを添加する場合には等電点以上の pH で、更に、アニオンとカチオンとを同時に添加する場合には等電点 ± 1 . 0 の pH でそれぞれ添加される請求項 19

～ 2 7 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(29) 粒子成長抑制剤が、4 族金属含水酸化物のろ過洗浄工程で添加される請求項 1 9 ～ 2 7 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(30) 4 族金属含水酸化物のろ過洗浄工程で使用される洗浄水が、粒子成長抑制剤をこの粒子成長抑制剤に含まれる金属の酸化物基準で 1 ～ 1 0 0 ppm の範囲で含む請求項 2 9 に記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(31) 粒子成長抑制剤に含まれる金属が、水素化触媒活性を有する金属であり、4 族金属含水酸化物の水酸基をこの金属のイオンで交換する請求項 1 9 ～ 3 0 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物の製造方法。

(32) 請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれかに記載の多孔質 4 族金属酸化物からなることを特徴とする炭化水素油の水素化触媒。

(33) 4 族金属 M がチタン (Ti) である請求項 3 2 に記載の炭化水素油の水素化触媒。

(34) 水素化触媒活性を有する元素がモリブデン (Mo) 及び／又はタンクステン (W) からなる主触媒元素と、第 9 属、第 1 0 属、第 1 3 属及び第 1 5 属から選ばれた 1 種以上の助触媒元素である請求項 3 1 ～ 3 3 に記載の炭化水素油の水素化触媒。

(35) 助触媒元素が、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、リン (P)、及び硼素 (B) から選ばれた 1 種以上の元素である請求項 3 4 に記載の炭化水素油の水素化触媒。

(36) 主触媒元素のイオン交換量がチタン1原子当り0.06～0.46原子であり、助触媒元素のイオン交換量がチタン1原子当り0.02～0.26原子であり、これら主触媒元素及び助触媒元素の合計のイオン交換量がチタン1原子当り0.08～0.82原子である請求項34又は35に記載の炭化水素油の水素化触媒。

(37) 請求項34～36のいずれかに記載の水素化触媒を製造するに際し、4族金属含水酸化物に主触媒元素を含むイオンと助触媒元素を含むイオンとを、一緒に若しくは別々に、接触させてイオン交換せしめ、最終的にpH値をpH3～9の範囲にしたのち、次いで成形し、乾燥し、焼成することを特徴とする炭化水素油の水素化触媒の製造方法。

(38) 請求項34～36の水素化触媒を製造するに際し、4族金属含水酸化物を主触媒元素を含むイオンと助触媒元素を含むイオンとを含む浸漬溶液中に添加し、pH1～7又はpH9～11で接触させてイオン交換せしめ、次いで、ろ過したのち成形し、乾燥し、焼成することを特徴とする炭化水素油の水素化触媒の製造方法。

(39) 請求項34～36の水素化触媒を製造するに際し、モリブデン(Mo)及び/又はタンクスチタン(W)からなる主触媒元素を含むイオンとコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、リン(P)、及び硼素(B)の中から選ばれた1種以上の助触媒元素を含むイオンとを接触させてイオン交換せしめ、次いで、ろ過したのち成形し、乾燥し、焼成することを特徴とする炭化水素油の水素化触媒の製造方法。

(40) 請求項 3 2 ~ 3 6 のいずれかに記載の水素化触媒と炭化水素油とを、水素の存在下、反応温度 280 ~ 400 °C、反応圧力 2 ~ 15 MPa、LHSV 0.3 ~ 1.0 hr<sup>-1</sup> 及び水素／油比 50 ~ 500 Nl/l の水素化処理条件で接触させ、炭化水素油中の硫黄成分と窒素成分とを除去することを特徴とする炭化水素油の水素化精製方法。

Fig. 1

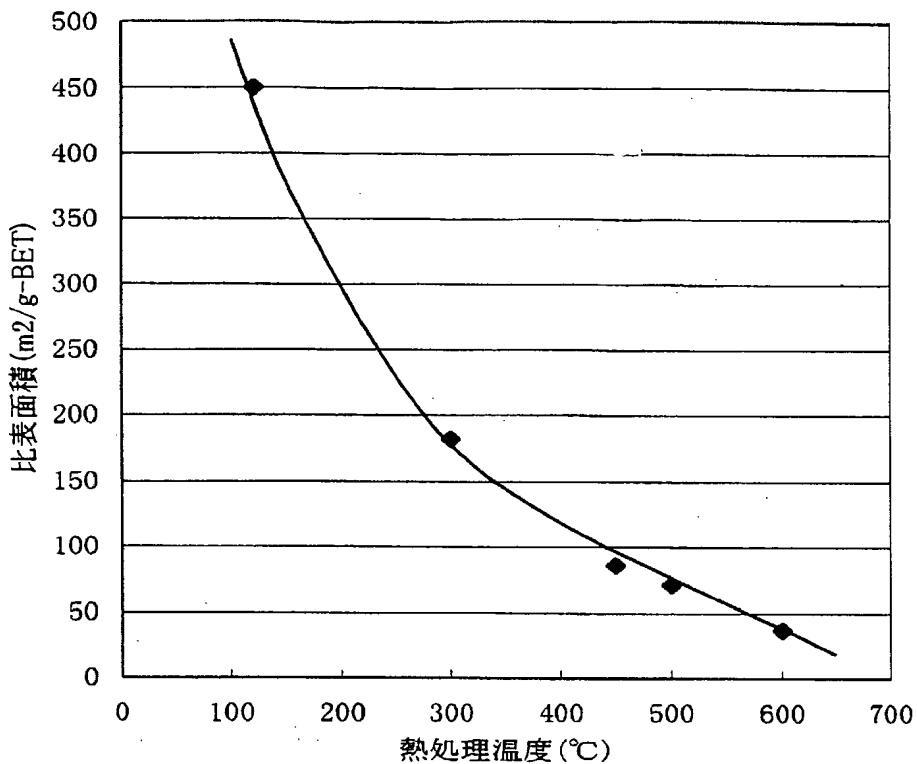


Fig. 2

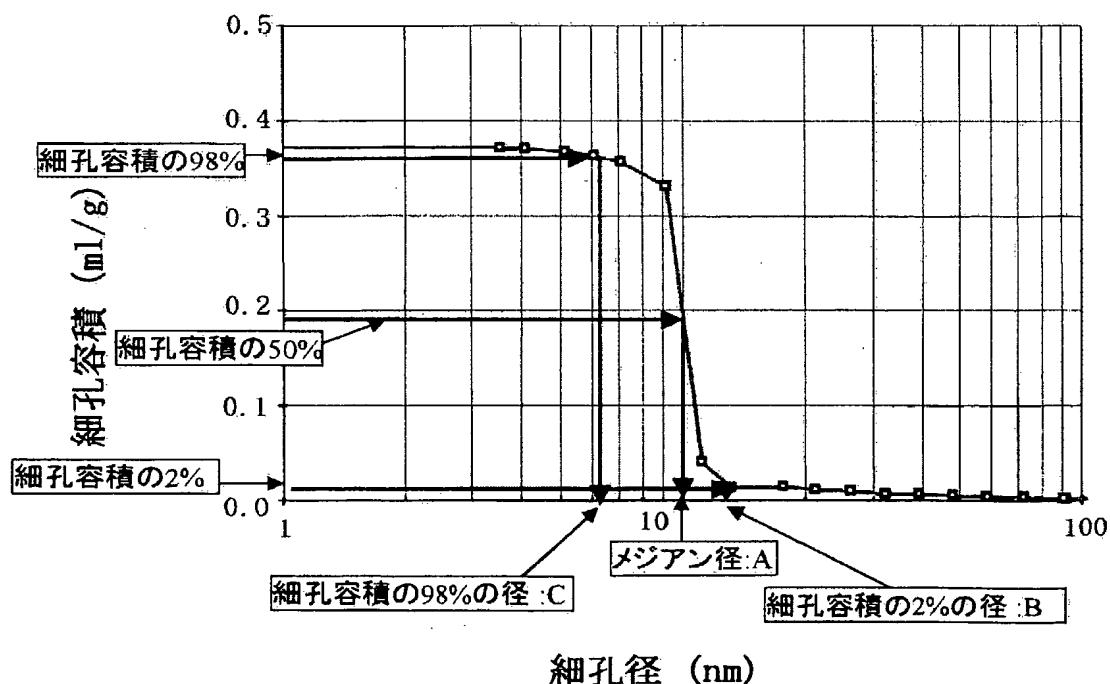


Fig. 3

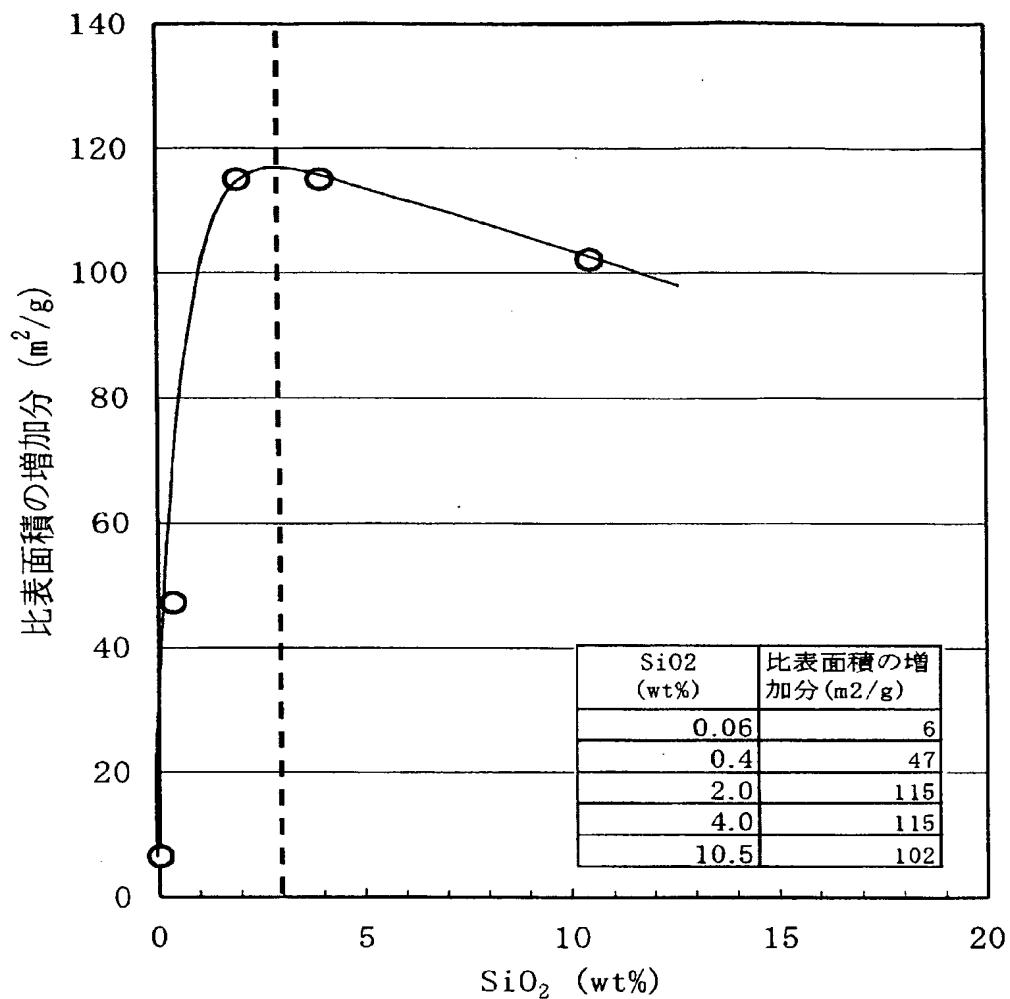


Fig. 5

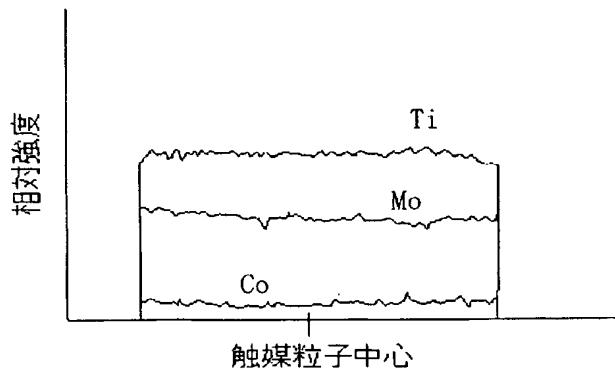


Fig. 4

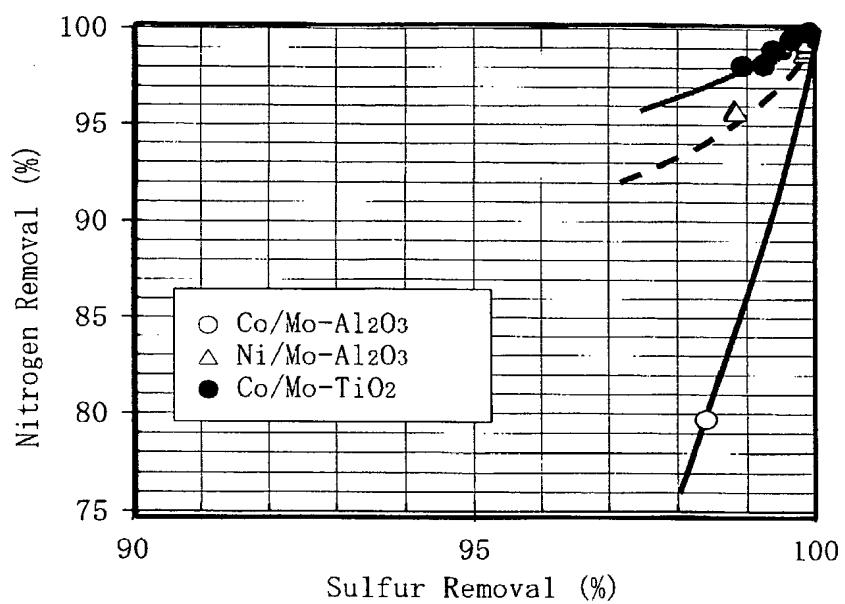


Fig. 6

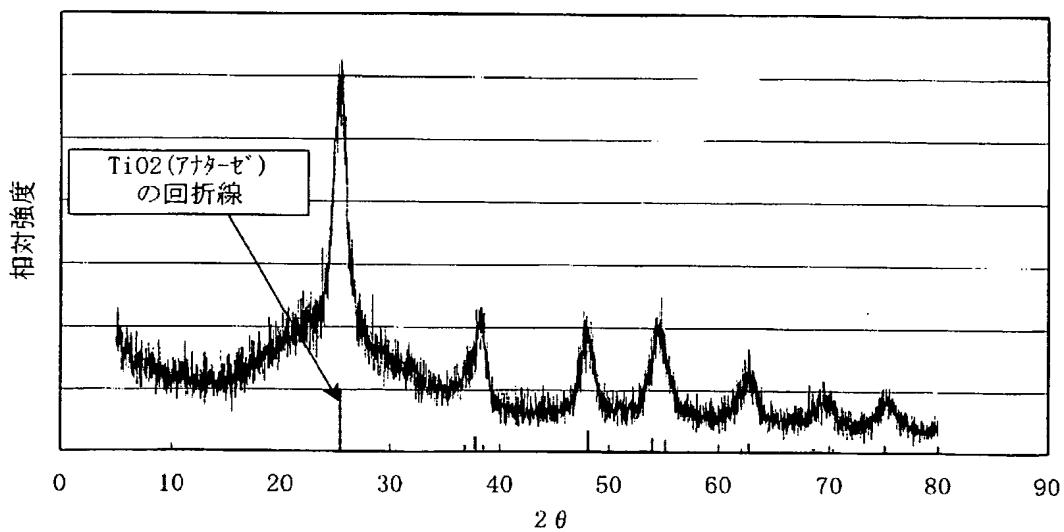


Fig. 7

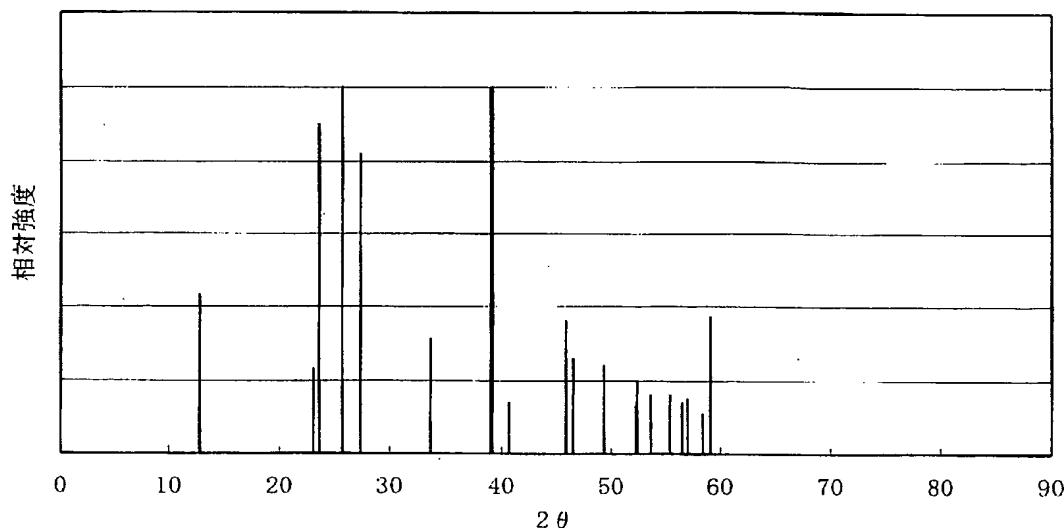
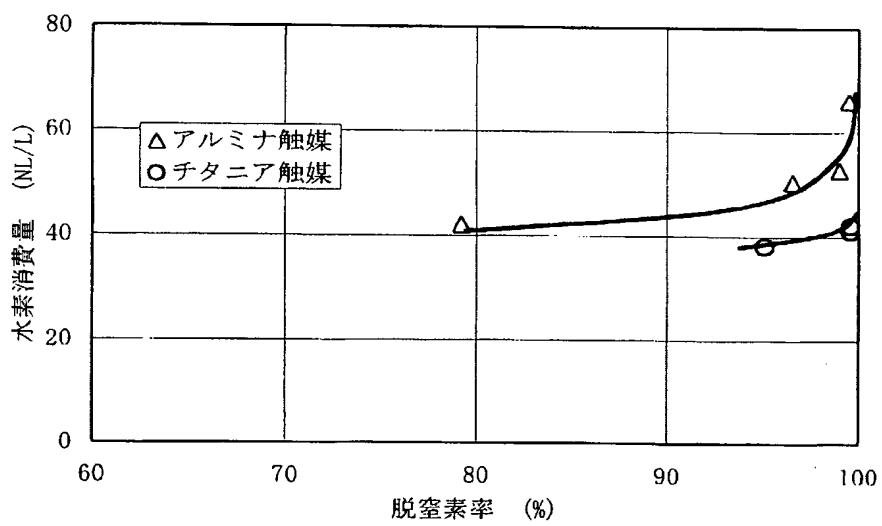


Fig. 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/00200

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/04, C01G25/02, B01J21/06, B01J32/00, B01J23/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/04, C01G25/02, B01J21/06, B01J32/00, B01J23/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-050721 B (Chiyoda Kako K.K.), 09 November, 1985 (09.11.85), Claims; column 8, line 37 to column 9, line 1; examples; comparative examples (Family: none)	1-31
A	JP 60-021802 A (Daido Sanso K.K.), 04 February, 1985 (04.02.85), Claims; page 5, upper left column, line 12 to upper right column, line 17; examples; tables 1, 2 & EP 131925 A & US 4622311 A	1-31
A	JP 62-197150 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 August, 1987 (31.08.87), Claims; examples; table 1 (Family: none)	1-31

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 April, 2002 (16.04.02)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP02/00200**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-202151 A (Petroleum Energy Center), 03 September, 1991 (03.09.91), Examples; table 1 & US 5134109 A & EP 406896 A	1-41

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int Cl' C01G23/04, C01G25/02, B01J21/06, B01J32/00, B01J23/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int Cl' C01G23/04, C01G25/02, B01J21/06, B01J32/00, B01J23/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-050721 B(千代田化工株式会社)1985.11.09 特許請求の範囲、第8欄第37行-第9欄第1行, 実施例, 比較例 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 60-021802 A(大同酸素株式会社)1985.02.04, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第12行-右上欄第17行, 実施例, 第1表, 第2表 &EP 131925 A &US 4622311 A	1-31
A	JP 62-197150 A(住友金属鉱山株式会社)1987.08.31 特許請求の範囲, 実施例, 第1表 (ファミリーなし)	1-41

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
16.04.02

国際調査報告の発送日  
23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）  
大工原 大二

4G  
印  
9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00200

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-202151 A(財団法人石油産業活性化センター)1991.09.03, 実施 例, 表1 &US 5134109 A&EP 406896 A	1 - 4 1